

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/051952 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 18/10, A61L 24/04 特願2002-151283 2002 年 5 月 24 日 (24.05.2002) JP
特願2002-156352 2002 年 5 月 29 日 (29.05.2002) JP
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11291 特願2002-179498 2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002) JP
特願2002-179514 2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002) JP
(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 30 日 (30.10.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2001-384099 2001 年 12 月 18 日 (18.12.2001) JP
特願2002-121259 2002 年 4 月 23 日 (23.04.2002) JP
特願2002-121820 2002 年 4 月 24 日 (24.04.2002) JP
特願2002-127117 2002 年 4 月 26 日 (26.04.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松田 武久 (MAT-SUDA, Takehisa) [JP/JP]; 〒562-0025 大阪府 箕面市 粟生外院 1 丁目 1 6 A-5 0 1 Osaka (JP). 伊藤 哲雄 (ITO, Tetsuo) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 大隅 辰也 (OHSUMI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称: ポリマーとポリマーの製造法

(57) Abstract: It is intended to provide a polymer adequate for a medical adhesive having high wet adhesion strength (waterproof adhesion strength). A polymer which is to be used in a medical adhesive capable of forming a hardened film characterized by having a viscosity at 37 °C of from 0.5 to 2,000 Pa·s and a saturated water absorption of from 0.2 to 5 ml/g. The initial water absorption speed of this polymer preferably ranges from 0.01 to 0.5 ml/g·min. The wet elongation of the hardened film preferably ranges from 100 to 1,500%. The wet 100% modulus of the hardened film preferably ranges from 0.01 to 10 MPa. This polymer contains oxyethylene groups and the content of the oxyethylene groups preferably ranges from 30 to 100% by weight based on the polymer weight.

(57) 要約:

本発明は、湿潤接着強度（耐水接着強度）が高い医療用接着剤用として最適なポリマーを提供することを目的とする。

硬化皮膜を形成し得る医療用接着剤に用いられるポリマーであって、37℃における粘度が0.5～2,000 Pa・sであり、かつ、飽和吸水量が0.2～5 ml/gであることを特徴とするポリマーを用いる。

このポリマーの初期吸水速度は0.01～0.5 ml/g・minが好ましく、また、硬化皮膜の湿潤伸び率は100～1,500%が好ましく、硬化皮膜の湿潤100%モデュラスは0.01～10 MPaが好ましい。また、このポリマーはオキシエチレン基を含有してなり、オキシエチレン基の含有量がポリマーの重量に基づいて30～100重量%であることが好ましい。

WO 03/051952 A1



605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地
の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒
532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番
2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

ポリマーとポリマーの製造法

技術分野

- 5 本発明は、ポリマーとポリマーの製造方法に関する。さらに詳しくは、耐水接着強度に優れ、特に肺、動脈及び心臓等の湿潤状態の生体組織の接着に特に有効である医療用接着剤用として最適なポリマーとポリマーの製造方法に関するものである。

10 背景技術

従来、医療用接着剤としては、含フッ素ポリイソシアネートと親水性ポリエーテルポリオールとの反応にて得られる親水性ウレタンプレポリマー（特開平1-227762号公報）が知られている。

- 15 しかしながら、従来の医療用接着剤では、含フッ素イソシアネート成分と親水性ポリエーテルポリオールとの反応性が高いことに起因して不均一な反応が起こる結果、プレポリマー製造中に異常増粘が見られたり、プレポリマー組成が不均一になったりしやすく、接着強度にばらつきが生じやすいという問題がある。さらに、このようなプレポリマーの湿潤接着強度は低いという問題がある。

20 発明の要約

すなわち、本発明は、湿潤接着強度（耐水接着強度）が高い医療用接着剤用として最適なポリマーを提供することを目的とする。

- 25 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ね、特定の粘度と初期吸水速度を有するポリマーを用いると、湿潤接着強度の優れる医療用接着剤が得られることを見だし本発明に到達した。

すなわち、本発明のポリマーの特徴は、硬化皮膜を形成し得る医療用接着剤に用いられるポリマーであって、37℃における粘度が0.5～2,000Pa・sであり、かつ、飽和吸水量が0.2～5ml/gである点を要旨とする。

発明の詳細の開示

本発明のポリマーの37℃における粘度(Pa・s)は、0.5以上が好ましく、さらに好ましくは1以上、特に好ましくは3以上、最も好ましくは5以上であり、また、2,000以下が好ましく、さらに好ましくは1,000以下、特に好ましくは500以下、最も好ましくは50以下である。この範囲内であると、
5 接着剤の塗布性が良好となる傾向にある。

<ポリマーの粘度の測定法>

JIS K7117-1987に規定されている「液状の樹脂の回転粘度計による粘度試験方法」記載のD法に従ってDA型粘度計を用いて測定される。回転
10 粘度計としては、(株)トキメック製BH型粘度計等が使用できる。

本発明のポリマーの飽和吸水量(ml/g)は0.2以上が好ましく、さらに好ましくは0.3以上、特に好ましくは0.4以上、最も好ましくは0.5以上であり、また、5以下が好ましく、さらに好ましくは3以下、特に好ましくは1
15 以下、最も好ましくは0.7以下である。この範囲内であると、接着強度(特に初期接着強度)が高くなる傾向にある。

<飽和吸水量の測定法>

JIS K7224-1996「高吸水性樹脂の吸水速度試験方法」中の解説図1に記載のD/W法吸水速度測定装置(ビューレットの容量;25ml、長さ
20 ;55cm、小穴の直径;2mm)において、25℃、湿度50%の室内で、不織布の代わりに直径3.7cmのろ紙(ワットマン社製ガラスマイクロファイバーろ紙GF/A等)及び内径3.7cmのポリカーボネート製の円筒を設置したものを使用して測定する。まず、各バルブを閉じた状態で、試験液(生理食塩水)25mlをビューレットに入れた後、各バルブを開けることによりビューレ
25 トからバルブまでの間に試験液を充填する。次いで、ゴム栓を装着した後、ビューレット下のバルブを開けて、ろ紙から溢れ出す試験液を拭き取り、ビューレットの目盛り(a1)を読みとる。そして、ポリマー1.0gを円筒中のろ紙上加え、直径3.7cmの円柱を円筒内に押し込むことによりポリマーを均一にセットし、30分後にビューレットの目盛り(a2)を読みとり、(a2)から(

3

a 1) を差し引いた値を飽和吸水量 (ml / g) とする。

初期吸水速度 ($\text{ml} / \text{g} \cdot \text{min}$) は、0.01以上が好ましく、さらに好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.04以上であり、また、0.5以下が好ましく、さらに好ましくは0.3以下、特に好ましくは0.2以下、最も好ましくは0.1以下である。この範囲内であると、接着強度（特に初期接着強度）がさらに高くなる。

<初期吸水速度の測定法>

飽和吸水量と同様の方法で、ポリマーをセットした2分後にビューレット目盛り (a 3) を読みとり、(a 3) から (a 1) を差し引いた値の1/2を初期吸水速度 ($\text{ml} / \text{g} \cdot \text{min}$) とする。

本発明のポリマーの硬化皮膜の湿潤伸び率 (%) は、100以上が好ましく、さらに好ましくは200以上、特に好ましくは300以上、最も好ましくは400以上であり、また、1,500以下が好ましく、さらに好ましくは1,200以下、特に好ましくは1,000以下、最も好ましくは800以下である。この範囲内であると、接着強度（特に耐水接着強度）がさらに高くなる。

また、硬化皮膜の湿潤100%モデュラス (MPa) は、0.01以上が好ましく、さらに好ましくは0.05以上、特に好ましくは0.1以上、最も好ましくは0.4以上であり、また、10以下が好ましく、さらに好ましくは5以下、特に好ましくは2以下、最も好ましくは0.7以下である。この範囲内であると、接着強度（特に耐水接着強度）がさらに高くなる。

<硬化被膜の湿潤伸び率及び湿潤100%モデュラスの測定法>

硬化皮膜の湿潤伸び率及び湿潤100%モデュラス測定用の測定試料は、ガラス板上にポリマーをアプリケーションで厚さ約100 μm で10cm四方の大きさに塗布し、25℃、50%RHの条件で48時間放置して硬化させてから、これを25℃の生理食塩水浴中で静置させた後、24時間後に取り出し、JIS K 6251-1993に記載のダンベル状3号形を用いて打抜くことにより用意される。そしてこの打抜きサンプルを生理食塩水中に1時間保持し、ガーゼを用い

て水分を除去した後、厚みを正確に測定し、5分以内に、J I S K 6 2 5 1 - 1 9 9 3 に準拠して、2 5 ℃、5 0 % R H の環境下で、引張速度 3 0 0 m m / m i n で、切断時伸び及び 1 0 0 % の伸びを示す時の引張張力を測定する。なお、引張試験機は J I S K 6 8 5 0 - 1 9 9 9 に規定される試験機（島津製作所製
5 オートグラフ A G S - 5 0 0 B 等）等が使用できる。

本発明において、硬化皮膜を形成し得るポリマーとしては、反応性官能基を有するポリマー [ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン及びビニルポリマー（アクリルポリマー、ポリスチレン、ポリオレフィン、
10 ポリジエン及び天然ゴム等）] 等が含まれる。反応性官能基としては、イソシアナト基、エポキシ基（グリシジル基及び 2, 3 - オキサシクロヘキシル基等）、（メタ）アクリロイル基、シアノ（メタ）アクリロイル基、アルコキシシリル基（トリメトキシシリル基及びトリエトキシシリル基等）等及びこれらの前駆体 [ブロックイソシアナト基（フェニルオキシカルバモイル基等）等] 等が挙げられ
15 る。

本発明のポリマーの数平均分子量（ M_n ）は、5 0 0 以上が好ましく、さらに好ましくは 8 0 0 以上、特に好ましくは 1, 0 0 0 以上、最も好ましくは 1, 2 0 0 0 以上であり、5 0 0, 0 0 0 以下が好ましく、さらに好ましくは 1 0 0, 0 0 0 以下、特に好ましくは 1 0, 0 0 0 以下、最も好ましくは 5, 0 0 0 以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。
20 なお、 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）を用いて、ポリエチレングリコール又はポリスチレン等を標準物質として求めることができる。

本発明のポリマーとしては、接着強度（特に初期接着強度）等の観点から、親水性のものが好ましい。親水性のものとは、1 分子中に、ポリオキシエチレン基を 3 0 重量% 以上含有するもの及びこのものが示す水に対する親和性と同等の水に対する親和性を有するものを意味する。ポリマー中のオキシエチレン基の含有量（重量%）は、ポリマーの重量に基づいて、3 0 以上が好ましく、さらに好ましくは 4 0 以上、特に好ましくは 4 5 以上、最も好ましくは 5 0 以上であり、ま
25

た100以下が好ましく、さらに好ましくは90以下、特に好ましくは80以下、最も好ましくは75以下である。この範囲内であると、ポリマーの接着強度（特に初期接着強度）がさらに高くなる。

本発明のポリマーにおいて、反応性等の観点から、反応性官能基としてイソシアナト基を有するイソシアナト基含有ポリマーが好ましい。イソシアナト基を有する場合、ポリマー中のイソシアナト基含有量（重量%）は、ポリマーの重量に基づいて、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは0.5以上、特に好ましくは1以上、最も好ましくは2以上であり、また20以下が好ましく、さらに好ましくは15以下、特に好ましくは10以下、最も好ましくは5以下である。この範囲内であると、ポリマーの接着強度（特に初期接着強度及び耐水接着強度）がさらに高くなる。なお、イソシアナト基含有量は、ポリマーを過剰のアミン（ジブチルアミン等）の溶剤（トルエン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシド等）溶液に溶解して反応させた後、未反応のアミンを塩酸のメタノール溶液等で滴定することにより、単位重量当りのイソシアナト基のモル数を求め、そのモル数に42を乗じた値を単位重量当りのイソシアナト基含有量（重量%）とする。

イソシアナト基含有ポリマーとしては、ポリイソシアネート（A）と、活性水素含有ポリマー（B）とが反応した構造を有するウレタンプレポリマー（UP）、及び活性水素含有ポリマー（B）中の官能基の1個以上をイソシアナト基に変換した構造を有するポリイソシアネート非使用ポリマー（NUP）等が含まれる。

ウレタンプレポリマー（UP）を得るために使用されるポリイソシアネート（A）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6～19の芳香族ポリイソシアネート、炭素数1～22の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数6～19の脂環族ポリイソシアネート、炭素数8～16の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらの変性体及びこれらの2種以上の混合物等が用いられる。

芳香族ポリイソシアネートとしては、1, 3-又は1, 4-フェニレンジイソシアネート（PDI）、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4',

4' ' -トリフェニルメタントリイソシアネート、*m*-又は*p*-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート及びこれらの混合物等が挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、フッ素を含まない脂肪族ポリイソシアネート及び含フッ素脂肪族ポリイソシアネート等が用いられる。

- 5 フッ素を含まない脂肪族ポリイソシアネートとしては、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカ
10 プロエート、ビス (2-イソシアナトエチル) フマレート、ビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート及びこれらの混合物等が挙げられる。

含フッ素脂肪族ポリイソシアネートとしては、 $\text{OCN}-R_f-\text{NCO}$ で表されるもの、 $\text{OCN}-\text{CH}_2-R_f-\text{CH}_2-\text{NCO}$ で表されるもの、 $\text{OCN}-\text{CF}_2$
15 $-R-\text{CF}_2-\text{NCO}$ で表されるもの、 $\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-R-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$ で表されるもの、 $\text{OCN}-\text{CH}(\text{CF}_3)-R-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{NCO}$ で表されるもの及びこれらの混合物等が用いられる。但し、式中 R_f は、エーテル結合を含有してもよい炭素数1~20のパーフルオロアルキレン基を表し、 R は、エーテル結合を含有してもよい炭素数1~18のアルキレン基を表す。

- 20 $\text{OCN}-R_f-\text{NCO}$ で表されるものとしては、ジフルオロメチレンジイソシアネート、パーフルオロジメチレンジイソシアネート、パーフルオロトリメチレンジイソシアネート、パーフルオロエイコサジイソシアネート、ビス (イソシアナトパーフルオロエチル) エーテル及びビス (ジイソシアナトパーフルオロイソプロピル) エーテル等が挙げられる。

- 25 $\text{OCN}-\text{CH}_2-R_f-\text{CH}_2-\text{NCO}$ で表されるものとしては、ビス (イソシアナトメチル) ジフルオロメタン、ビス (イソシアナトメチル) パーフルオロエタン、ビス (イソシアナトメチル) パーフルオロプロパン、ビス (イソシアナトメチル) パーフルオロブタン (FHMDI)、ビス (イソシアナトメチル) パーフルオロペンタン、ビス (イソシアナトメチル) パーフルオロヘキサン、ビス (

イソシアナトメチル) パーフルオロエイコサン及びビス (イソシアナトメチルパーフルオロエチル) エーテル等が挙げられる。

OCN-CF₂-R-CF₂-NCOで表されるものとしては、ビス (イソシアナトジフルオロメチル) メタン、ビス (イソシアナトジフルオロメチル) プロパン、ビス (イソシアナトジフルオロメチル) オクタデカン及び2, 2'-ビス (イソシアナトジフルオロメチルエチル) エーテル等が挙げられる。

OCN-CH₂-CF₂-R-CF₂-CH₂-NCOで表されるものとしては、ビス (2-イソシアナト-1, 1-ジフルオロエチル) メタン、ビス (2-イソシアナト-1, 1-ジフルオロエチル) プロパン、ビス (2-イソシアナト-1, 1-ジフルオロエチル) ヘキサデカン及びビス (2-イソシアナト-1, 1-ジフルオロエチルエチル) エーテル等が挙げられる。

OCN-CH (CF₃)-R-CH (CF₃)-NCOで表されるものとしては、ジイソシアナト-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロペンタン及びビス (イソシアナト-3, 3, 3-トリフルオロプロピル) エーテル等が挙げられる。

脂環族ポリイソシアネートとしては、フッ素を含まない脂環族ポリイソシアネート及び含フッ素脂環族ポリイソシアネート等が用いられる。

フッ素を含まない脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート (水添TDI)、4, 4', 4''-トリシクロヘキシルメタントリイソシアネート、ビス (2-イソシアナトエチル) -4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート及びこれらの混合物等が挙げられる。

含フッ素脂環族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアナトパーフルオロシクロヘキサン、ジイソシアナトテトラフルオロシクロヘキサン、ビス (イソシアナトメチル) パーフルオロシクロヘキサン、ビス (イソシアナトメチル) テトラフルオロシクロヘキサン、ビス (イソシアナトメチル) パーフルオロジメチルシクロヘキサン、ビス (イソシアナトメチル) ジメチルテトラフルオロシクロヘキ

サン、ビス（イソシアナトジフルオロメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトパーフルオロシクロヘキシル）、ビス（イソシアナトテトラフルオロシクロヘキシル）、ビス（イソシアナトパーフルオロシクロヘキシル）パーフルオロプロパン、ビス（イソシアナトテトラフルオロシクロヘキシル）パーフルオロプロパン、ビス（イソシアナトメチルパーフルオロシクロヘキシル）パーフルオロプロパン、ビス（イソシアナトメチルテトラフルオロシクロヘキシル）パーフルオロプロパン、ビス（2-イソシアナト-1, 1-ジフルオロエチル）シクロヘキサン、ビス（2-イソシアナト-1, 1-ジフルオロエチル）シクロヘキサン及びこれらの混合物等が挙げられる。

- 10 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、フッ素を含まない芳香脂肪族ポリイソシアネート及び含フッ素芳香脂肪族ポリイソシアネート等が用いられる。

フッ素を含まない芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、*m*-又は*p*-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、 α , α , α' , α' -テトラエチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）及びこれらの混合物等が挙げられる。

- 15 含フッ素芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ビス（イソシアナトメチル）パーフルオロベンゼン、ビス（イソシアナトメチル）ジメチルパーフルオロベンゼン、ビス（イソシアナトパーフルオロフェニル）パーフルオロプロパン、ビス（イソシアナトメチルパーフルオロフェニル）パーフルオロプロパン、ビス（2-イソシアナト-2, 2-ジフルオロエチル）ベンゼン、ビス（2-イソシアナト-1, 1-ジフルオロエチル）ベンゼン及びこれらの混合物等が挙げられる。

- 20 これらの変性体としては、変性HDI（ウレタン変性HDI、カルボジイミド変性HDI及びトリヒドロカルビルホスフェート変性HDI等）、変性FHMDI（ウレタン変性FHMDI、カルボジイミド変性FHMDI及びトリヒドロカルビルホスフェート変性FHMDI等）、変性MDI（ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI及びトリヒドロカルビルホスフェート変性MDI等）、変性TDI（ウレタン変性TDI、カルボジイミド変性TDI及びトリヒドロカルビルホスフェート変性TDI等）、及びこれらの混合物等が挙げられる。

また、上記以外のポリイソシアネート（A）として、第3級アミノ基含有ポリ

イソシアネート [N, N-ビス (イソシアナトエチル) メチルアミン及びN, N-
ビス (4-イソシアナトシクロヘキシル) メチルアミン等] 及び第4級アンモ
ニオ基含有ポリイソシアネート [塩化N, N-ビス (イソシアナトエチル) ジメ
チルアンモニウム及び塩化N, N-ビス (4-イソシアナトシクロヘキシル) ジ
5 メチルアンモニウム等] 等も好ましく使用できる。これらのポリイソシアネート
を使用することにより、硬化反応性がさらに高くなる。

ポリイソシアネート (A) としては、(A) の安全性等の観点から、脂肪族ポ
リイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、第3級アミノ基含有ポリイソシ
アネート及び第4級アンモニオ基含有ポリイソシアネートが好ましく、反応性等
10 の観点から、さらに好ましくは含フッ素脂肪族ポリイソシアネート、含フッ素脂
環族ポリイソシアネート、第3級アミノ基含有ポリイソシアネート及び第4級ア
ンモニオ基含有ポリイソシアネート、特に好ましくは含フッ素脂肪族ポリイソシ
アネート及び含フッ素脂環族ポリイソシアネート、最も好ましくは $\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{NCO}$ で表されるものである。

15 活性水素含有ポリマー (B) としては、ポリエーテル {ヒドロキシル基含有ポリ
エーテル (B 1)、メルカプト基含有ポリエーテル (B 2)、1級及び/又は
2級アミノ基含有ポリエーテル (B 3) 並びにカルボキシル基含有ポリエーテル
(B 4)}、ポリエステル {ヒドロキシル基含有ポリエステル (B 5)、メルカ
プト基含有ポリ (チオ) エステル (B 6)、1級及び/又は2級アミノ基含有ポリ
20 エステル (B 7) 並びにカルボキシル基含有ポリエステル (B 8)}、及びポリ
アミド {ヒドロキシル基含有ポリアミド (B 9)、メルカプト基含有ポリアミ
ド (B 10)、1級及び/又は2級アミノ基含有ポリアミド (B 11) 並びにカル
ボキシル基含有ポリアミド (B 12)} 等が含まれる。

ヒドロキシル基含有ポリエーテル (B 1) としては、少なくとも2個の活性水
25 素を有する化合物 (b) のアルキレンオキシド (共) 付加体等が使用できる。

アルキレンオキシドとしては、炭素数2~8のアルキレンオキシド (エチレン
オキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン及びス
チレンオキシド等)、及び炭素数2~8のフルオロアルキレンオキシド (1, 1-
ジフルオロエチレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシド、3, 3, 3

ートリフルオロプロピレンオキシド、パーフルオロプロピレンオキシド、パーフルオロブチレンオキシド、パーフルオロテトラヒドロフラン及びパーフルオロスチレンオキシド等)等が挙げられる。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドが好ましく、エチレンオキシド単独及びエチレン
5 オキシドとプロピレンオキシドの混合物が好ましい。

また、共付加体の場合、その付加形式はランダム、ブロック及びこれらの組合せのいずれでもよいが、好ましくはランダムである。

フルオロエチレンオキシド及び／又はフルオロアルキレンオキシドを使用する場合、エチレンオキシド及び／又はアルキレンオキシドを反応させた後に、これらのフルオロエチレンオキシド及び／又はフルオロアルキレンオキシドを付加反
10 応させるのが好ましい。末端にフッ素化合物が存在することにより、イソシアナト基含有ポリマーの硬化反応性がさらに高くなる。フルオロエチレンオキシド及びフルオロアルキレンオキシドのうち、1, 1-ジフルオロエチレンオキシド、パーフルオロエチレンオキシド及び3, 3, 3-トリフルオロプロピレンオキシ
15 ドが好ましく、さらに好ましくは3, 3, 3-トリフルオロプロピレンオキシドである。

共付加体の場合、エチレンオキシドの含有量(重量%)は、共付加体の重量に基づいて、30以上が好ましく、さらに好ましくは50以上、特に好ましくは60以上、最も好ましくは70以上であり、また100以下が好ましく、さらに好
20 ましくは98以下、特に好ましくは95以下、最も好ましくは90以下である。この範囲内であると、接着強度(特に初期接着強度)がさらに高くなる。

少なくとも2個の活性水素を有する化合物(b)としては、水、ジオール、3~6価又はそれ以上のポリオール、ジカルボン酸、3~4価又はそれ以上のポリカルボン酸、モノアミン、ポリアミン及びポリチオール等が使用できる。なお、
25 活性水素を2個有する化合物を用いた場合には2価のポリオールが得られ、活性水素を3個以上有する化合物を用いた場合には3価以上のポリオールが得られる。

ジオールとしては、炭素数2~30のアルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、オクタングリコール、デカングリ

ール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール及び
2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール等) ; 炭素数6~24の脂環式ジ
オール(1, 4-シクロヘキサンジメタノール及び水素添加ビスフェノールA等
) ; 炭素数15~30のビスフェノール(ビスフェノールA、ビスフェノールF
5 及びビスフェノールS等) ; ジヒドロキシベンゼン(カテコール及びハイドロキ
ノン等) ; 重量平均分子量(Mw) 100~5000のポリエステルジオール[
ポリラクトンジオール(ポリε-カプロラクトンジオール等)、脂肪族ポリエス
テルジオール(エチレングリコール及びアジピン酸のポリエステルジオール、並
びにブチレングリコール及びアジピン酸のポリエステルジオール等)、芳香族ポ
10 リエステルジオール(エチレングリコール及びテレフタル酸のポリエステルジ
オール等)等]及びMw1000~20000のポリブタジエンジオール等が用い
られる。なお、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を
用いて、ポリエチレングリコール又はポリスチレンを標準物質として求めること
ができる。

15 3~6価のポリオールとしては、3~6価の炭素数3~8の脂肪族多価アルコ
ール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエ
リスリトール、ソルビタン及びソルビトール等)等が用いられる。

ジカルボン酸としては、炭素数4~32のアルカンジカルボン酸(コハク酸、
アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ド
20 デカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ドデシルコハク酸及びオクタ
デシルコハク酸等) ; 炭素数4~32のアルケンジカルボン酸(マレイン酸、フ
マル酸、シトラコン酸、メサコン酸、ダイマー酸、ドデセニルコハク酸及びペ
ンタデセニルコハク酸等) ; 炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸(フタル酸、
イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸等)等が用いられる。

25 3~4価又はそれ以上のポリカルボン酸としては、炭素数9~20の芳香族ポ
リカルボン酸(トリメリット酸及びピロメリット酸等)等が用いられる。

また、これらのジカルボン酸又はポリカルボン酸の酸無水物及び低級アルキル
エステル等も使用することができる。これらのジカルボン酸又はポリカルボン酸
の酸無水物としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸及び

無水ピロメリット酸等が挙げられる。また、低級アルキルとしては、炭素数1～4のアルキルが使用でき、メチル、エチル、イソプロピル及びt-ブチル等が挙げられる。

モノアミンとしては、アンモニア及び炭素数1～20の脂肪族アミン〔炭素数
5 1～20のアルキルアミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、ドデシルアミン及びエイコシルアミン等）等〕、炭素数4～15の脂環式アミン（アミノシクロヘキサン、イソホロンモノアミン及び4-メチレンジシクロヘキサンモノアミン）；炭素数4～15の複素環式アミン（ピペリジン及びN-アミノエチルピリジン等）；炭素数6～15の芳香環含有脂肪族アミン（アミノメチルベンゼン等）；炭素数6～15の芳香族アミン（アニリン等）
10 等が用いられる。

ポリアミンとしては、炭素数2～18の脂肪族ポリアミン〔炭素数2～12のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びウンデシレンジアミン等）及びポリアルキレン（炭素数2～6）ポリアミン（ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びペンタエチレンヘキサミン等）等〕、炭素数
15 4～15の脂環式ポリアミン（1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン及び4, 4'-メチレンジシクロヘキサレンジアミン）；炭素数4～15の複素環式ポリアミン（ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン及び1, 4-ジアミノエチルピペラジン等）；炭素数8～15の芳香環含有脂肪族アミン（キシリレンジアミン及びテトラクロル-p-キシリレンジアミン等）；炭素数6～20の芳香族ポリアミン（フェニレンジアミン、ビス（アミノフェニル）メタン、
20 4-アミノフェニル-2-クロロアニリン及び1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼン等）等が用いられる。

25 ポリチオールとしては、硫化水素、炭素数1～24のポリチオール（メタンジチオール、エタンジチオール、1, 4-ブタンジチオール及び1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール等）等が用いられる。

これらの化合物以外に、少なくとも2個の活性水素を有する化合物（b）として、アミノカルボン酸、オキシカルボン酸及びアミノアルコール等も使用できる。

これらの少なくとも2個の活性水素を有する化合物(b)のうち、ジオールが好ましく、さらに好ましくはアルキレングリコール、特に好ましくは炭素数2～30のアルキレングリコール、最も好ましくは炭素数2～4のアルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレ
5 ングリコール、1, 4-ブタンジオール等)である。

また、少なくとも2個の活性水素を有する化合物(b)として、アミノ基を有しかつ少なくとも2個の活性水素を有する化合物(b1)及び第4級アンモニオ基を含有しかつ少なくとも2個の活性水素を有する化合物(b2)及びこれらの混合物等も好ましく使用できる。(b1)又は(b2)を用いる場合、ポリマー
10 の反応性がさらに高くなる。

化合物(b1)としては、モノアミン及びポリアミン等が使用できる。モノアミンとしては、アンモニア及び炭素数1～20のモノアミノ化合物〔脂肪族アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、ドデシルアミン及びエイコシルアミン等)；脂環式アミン(シクロヘキシルアミン、イソ
15 ホロンモノアミン、4-シクロヘキシルメチルシクロヘキシルアミン及び4-ジシクロヘキシルメチルシクロヘキシルアミン等)；複素環式アミン(ピペリジン及びN-アミノエチルピリジン等)；芳香環含有脂肪族アミン(アミノメチルベンゼン等)；芳香族アミン(アニリン等)等〕等が挙げられる。

ポリアミンとしては、炭素数2～18のポリアミン〔脂肪族ポリアミン〔アル
20 キレンジアミン(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びウンデシレンジアミン等)、ジアルキルアミノアルキルアミン(ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン、メチルエチルアミノプロピルアミン及びジオクタデシルアミノエチルアミン)、N, N'-ジアルキルアルキレンジアミン(
25 N, N'-ジメチルエチレンジアミン等)等及びポリアルキレンポリアミン(ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びペンタエチレンヘキサミン等)等〕；脂環式ポリアミン(1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン及び4, 4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン)；複素環式ポリアミン(ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン及び1,

4-ジアミノエチルピペラジン等) ; 芳香環含有脂肪族アミン (キシリレンジアミン及びテトラクロル-p-キシリレンジアミン等) ; 芳香族ポリアミン (フェニレンジアミン、ビス (アミノフェニル) メタン、4-アミノフェニル-2-クロロアニリン及び1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼン等) 等]

5 等が挙げられる。

また、化合物 (b 1) として、第3級アミノ基を有するポリオール (2-ジメチルアミノプロパンジオール、2-ジエチルアミノエチルプロパンジオール及びジメチルアミノエチルシクロヘキサンジオール等)、第3級アミノ基を有するポリチオール [ビス (メルカプトエチル) メチルアミン等] 及び第3級アミノ基を
10 有するポリカルボン酸 (2-ジメチルアミノエチルアジピン酸等) 等も好ましく使用できる。これらを用いる場合、ポリマーの反応性がさらに高くなる。

化合物 (b 1) としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、ジアルキルアミノアルキルアミン及びN, N'-ジアルキルアルキレンジアミンが好ましく、さらに好ましくは脂肪族アミン、ジアルキルアミノアルキルアミン及びN, N'-ジアルキルアルキレンジアミン、特に好ましくはジアルキルアミノアルキルアミンで
15 ある。

第4級アンモニオ基を含有しかつ少なくとも2個の活性水素を有する化合物 (b 2) としては、アミノ基を含有しかつ少なくとも2個の活性水素を有する化合物 (b 1) のアミノ基をアンモニウム塩としたもの {第1級アミン及び第2級ア
20 ミンのときはルイス酸で塩にしたもの、第3級アミンのときはブレンステット酸で塩にしたもの [モノアミン塩 (ジメチルアンモニウム・クロリド及びN-メチル-N-シクロヘキシルアンモニウム・メチル硫酸塩等)、ポリアミン塩 (テトラメチルエチレンジアンモニウム・ビス硝酸塩等)、第3級アミノ基を有するポリオールの4級化物 (2-トリメチルアンモニオプロパンジオール・クロリド等
25)、第3級アミノ基を有するポリチオールの4級化物 [ビス (メルカプトエチル) ジメチルアンモニウム・クロリド等] } 及び第3級アミノ基を有するポリカルボン酸の4級化物 (2-トリメチルアンモニオエチルアジピン酸・クロリド等) 等] 等が挙げられる。

なお、ブレンステット酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、酢酸及び安息香

酸等が挙げられ、ルイス酸としては、ブレンステット酸以外にアルキル（炭素数 1～20）ハライド（メチルクロリド、メチルブロミド、エチルクロリド、デシルクロリド、デシルブロミド、エイコシルクロリド、ベンジルクロリド、ベンジルブロミド及びエピクロロヒドリン等）、無機酸アルキル（炭素数 1～7）化物
5 （ジメチル硫酸及びベンジル硫酸等）及びジアルキル（炭素数 1～7）カーボネート（ジメチルカーボネート及びジベンジルカーボネート等）等が挙げられる。

ヒドロキシル基含有ポリエーテル（B 1）のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。

メルカプト基含有ポリエーテル（B 2）としては、ヒドロキシル基含有ポリエーテル（B 1）のヒドロキシル基の少なくとも1つがメルカプト基に変換された構造を有するもの等が使用でき、ヒドロキシル基含有ポリエーテル（B 1）にエ
15 ピハロヒドリン（エピクロロヒドリン等）を反応させ、続いて硫化水素を反応させて得られるた構造を有するもの、及びヒドロキシル基含有ポリエーテル（B 1）に環状チオエーテル（エチレンスルホキシド等）を直接反応させて得られる構造を有するもの等が挙げられる。

メルカプト基含有ポリエーテル（B 2）のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。

1級及び／又は2級アミノ基含有ポリエーテル（B 3）としては、ヒドロキシル基含有ポリエーテル（B 1）のヒドロキシル基又はメルカプト基含有ポリエーテル（B 2）のメルカプト基の少なくとも1つが1級及び／又は2級アミノ基に変換された構造を有するもの等が使用でき、（B 1）又は（B 2）に環状アミン（エチレンイミン及びN-メチルエチレンイミン等）等を反応させて得られる構造を有するもの、及びヒドロキシル基含有1級アミン（エタノールアミン等）と
25

ケトン（メチルエチルケトン等）とから得られるケチミン化合物にアルキレンオキシドを（共）付加重合した後、加水分解してケトンを外して1級アミンとした構造を有するもの等が挙げられる。

- 1級及び／又は2級アミノ基含有ポリエーテル（B3）のMnは、200以上
5 が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、
また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好
ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着
強度）がさらに高くなる。

- カルボキシル基含有ポリエーテル（B4）としては、ヒドロキシル基含有ポリ
10 エーテル（B1）のヒドロキシル基の少なくとも1つ又はメルカプト基含有ポリ
エーテル（B2）のメルカプト基の少なくとも1つがカルボキシル基に変換され
た構造を有するもの等が使用でき、（B1）又は（B2）に上記のジカルボン酸
又はポリカルボン酸の酸無水物又はアルキルエステル等を反応させて得られる構
造を有するもの、（B1）を酸化剤（白金化合物、クロム混酸及び過マンガン酸
15 塩等）の存在下に酸化してヒドロキシル基をカルボキシル基に変換した構造を有
するもの、及びヒドロキシル酸低級アルコールエステル（乳酸メチルエステル等
）にエチレンオキシドを必須成分とするアルキレンオキシドを（共）付加重合し
た後加水分解してアルコールを除去してカルボキシル基とした構造を有するもの
等が挙げられる。

- 20 カルボキシル基含有ポリエーテル（B4）のMnは、200以上が好ましく、
さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,
000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,
000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさら
に高くなる。

- 25 ヒドロキシル基含有ポリエステル（B5）としては、（B1）と、上記のジカ
ルボン酸、ジカルボン酸酸無水物及び／又はジカルボン酸低級アルキルエステル
とのポリエステル等が用いられる。これらのポリエステルの末端は、ヒドロキシ
ル基である。なお、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸無水物及びポリカルボン酸
低級アルキルエーテル等も使用でき、これらを使用する場合、これらの使用量（

モル%) は、全カルボン酸のモル数に基づいて、0.1～10が好ましく、さらに好ましくは0.1～5、特に好ましくは0.1～2である。(B5)を得るために使用する(B1)としては、Mnが100以上、5,000以下のものが好ましい。

- 5 ヒドロキシル基含有ポリエステル(B5)のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度(特に湿潤接着強度)がさらに高くなる。
- 10 メルカプト基含有ポリ(チオ)エステル(B6)としては、ヒドロキシル基含有ポリエステル(B5)のヒドロキシル基の少なくとも1つがメルカプト基に変換された構造を有するもの〔ヒドロキシル基含有ポリエステル(B5)にエピハロヒドリンを反応し続いて硫化水素を反応させて得られる構造を有するもの、及びヒドロキシル基含有ポリエステル(B5)に環状チオエーテルを直接反応させて得られる構造を有するもの等〕及び、メルカプト基含有ポリエーテル(B2)と、上記のジカルボン酸、ジカルボン酸の酸無水物及び／又はジカルボン酸低級アルキルエステルとから製造され得るポリチオエステル(末端の少なくとも1つはメルカプト基)等が使用できる。(B6)を得るために使用する(B2)としては、Mnが100以上、5,000以下のものが好ましい。
- 15 メルカプト基含有ポリ(チオ)エステル(B6)のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度(特に湿潤接着強度)がさらに高くなる。
- 20 1級及び／又は2級アミノ基含有ポリエステル(B7)としては、ヒドロキシル基含有ポリエステル(B5)のヒドロキシル基の少なくとも1つが1級及び／又は2級アミノ基に変換された構造を有するもの等が使用でき、ヒドロキシル基含有ポリエステル(B5)に環状アミンを反応させて得られる構造を有するもの等が挙げられる。

- 1 級及び／又は 2 級アミノ基含有ポリエステル (B 7) の M_n は、200 以上が好ましく、さらに好ましくは 300 以上、特に好ましくは 400 以上であり、また、10,000 以下が好ましく、さらに好ましくは 8,000 以下、特に好ましくは 6,000 以下である。この範囲内であると、接着強度 (特に湿潤接着強度) がさらに高くなる。

- カルボキシル基含有ポリエステル (B 8) としては、ヒドロキシル基含有ポリエステル (B 5) のヒドロキシル基の少なくとも 1 つがカルボキシル基に変換された構造を有するもの [ヒドロキシル基含有ポリエステル (B 5) と上記のジカルボン酸及び／又はジカルボン酸の酸無水物等とが反応して得られる構造を有するもの及び、カルボキシル基含有ポリエーテル (B 4) と上記のポリオール等とが反応して得られる構造 (少なくとも 1 つの末端はカルボキシル基) を有するもの等] 等が使用できる。(B 8) を得るために使用する (B 4) としては、 M_n が 100 以上、5,000 以下のものが好ましい。

- カルボキシル基含有ポリエステル (B 8) の M_n は、200 以上が好ましく、さらに好ましくは 300 以上、特に好ましくは 400 以上であり、また、10,000 以下が好ましく、さらに好ましくは 8,000 以下、特に好ましくは 6,000 以下である。この範囲内であると、接着強度 (特に湿潤接着強度) がさらに高くなる。

- ヒドロキシル基含有ポリアミド (B 9) としては、1 級及び／又は 2 級アミノ基含有ポリエーテル (B 3) と上記のジカルボン酸、ジ又はポリカルボン酸の酸無水物及び／又はジカルボン酸低級アルキルエステルとのポリアミド、又はカルボキシル基含有ポリエーテル (B 4) と上記のポリアミンとのポリアミド等の少なくとも 1 つのアミノ基若しくはカルボキシル基がヒドロキシル基に変換された構造を有するもの [ポリアミドにアルキレンオキシドを反応させて得られる構造を有するもの、及びポリアミドにエピハロヒドリンを反応させ続いて加水分解させた構造を有するもの等] 等が使用できる。(B 9) を得るために使用する (B 3) 及び (B 4) としては、 M_n が 100 以上、5,000 以下のものが好ましい。

ヒドロキシル基含有ポリアミド (B 9) の M_n は、200 以上が好ましく、さ

らに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。

- 5 メルカプト基含有ポリアミド（B10）としては、1級及び／又は2級アミノ基含有ポリエーテル（B3）と上記のジカルボン酸、ジ又はポリカルボン酸の酸無水物及び／又はジカルボン酸低級アルキルエステルとのポリアミド、又はカルボキシル基含有ポリエーテル（B4）と上記のポリアミンとのポリアミド等の少なくとも1つのアミノ基若しくはカルボキシル基がメルカプト基に変換された構造を有するもの〔ポリアミドにエピハロヒドリンを反応させ続いて硫化水素を反応させて得られる構造を有するもの、及びポリアミドに環状チオエーテルを直接反応させて得られる構造を有するもの等〕等が使用できる。（B10）を得るために使用する（B3）及び（B4）としては、Mnが100以上、5,000以下のものが好ましい。
- 10
- 15 メルカプト基含有ポリアミド（B10）のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。
- 20 1級及び／又は2級アミノ基含有ポリアミド（B11）としては、1級及び／又は2級アミノ基含有ポリエーテル（B3）と上記のジカルボン酸、ジ又はポリカルボン酸の酸無水物及び／又はジカルボン酸低級アルキルエステルとを反応させて得られる構造を有する物（少なくとも1つの末端は1級及び／又は2級アミノ基）、及びカルボキシル基含有ポリエーテル（B4）と上記のポリアミンとを
- 25 反応させて得られる構造を有する物（少なくとも1つの末端は1級及び／又は2級アミノ基）等が使用できる。（B11）を得るために使用する（B3）及び（B4）としては、Mnが100以上、5,000以下のものが好ましい。

1級及び／又は2級アミノ基含有ポリアミド（B11）のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、

また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。

カルボキシル基含有ポリアミド（B12）としては、1級及び／又は2級アミノ基含有ポリエーテル（B3）と上記のジカルボン酸、ジ又はポリカルボン酸の酸無水物又はジカルボン酸低級アルキルエステルとを反応させて得られる構造を有する物（少なくとも1つの末端はカルボキシル基）、及びカルボキシル基含有ポリエーテル（B4）と上記のポリアミンとを反応させて得られる構造を有する物（少なくとも1つの末端はカルボキシル基）等が使用できる。（B12）を得るために使用する（B3）及び（B4）としては、Mnが100以上、5,000以下のものが好ましい。

カルボキシル基含有ポリアミド（B12）のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。

活性水素含有ポリマー（B）としては、ヒドロキシル基又はメルカプト基を有するもの（ヒドロキシル基含有ポリエーテル（B1）、メルカプト基含有ポリエーテル（B2）、ヒドロキシル基含有ポリエステル（B5）、メルカプト基含有ポリ（チオ）エステル（B6）、ヒドロキシル基含有ポリアミド（B9）及びメルカプト基含有ポリアミド（B10））が好ましく、さらに好ましくは（B1）、（B2）、（B5）及び（B6）であり、特に好ましくは（B1）及び（B5）である。

活性水素含有ポリマー（B）として、エステル結合を有するもの（カルボキシル基含有ポリエーテル（B4）、ヒドロキシル基含有ポリエステル（B5）、メルカプト基含有ポリ（チオ）エステル（B6）、1級及び／又は2級アミノ基含有ポリエステル（B7）及びカルボキシル基含有ポリエステル（B8）等）は、易加水分解性を有するため、本発明のポリマーを生体組織の接着用に用いた場合であって生体内に長時間存在することが不都合な場合に、好ましく使用される。

また、活性水素含有ポリマー（B）として、 $-R^1-(CH_2)_n-COO-$ で表される結合を持つものを使用する場合、さらに易加水分解性が高くなり好ましい。なお、 n は0～2の整数、 R^1 はカルボニル基又は電子吸引誘導効果を有する特性基 $-C(X)(Y)-$ （ X はF、Cl、Br、 NO_2 又はCNを、 Y はH、F、Cl、Br又はCNを表す。）を表す。このような結合を持つ活性水素含有ポリマー（B）を使用すると、本発明のポリマーを生体組織の接着用に用いた場合にさらに良好な加水分解性を発揮することができる。このような活性水素含有ポリマー（B）としては、 α -ケトグルタル酸とポリエチレングリコールとのエステル（特開平2-327392号公報又は特開平3-163590号公報等）等が挙げられる。

活性水素含有ポリマー（B）としては、接着強度（特に初期接着強度）等の観点から、親水性のものが好ましい。親水性のものとは、1分子中に、ポリオキシエチレン基を30重量%以上含有するもの及びこのものが示す水に対する親和性と同等の水に対する親和性を有するものを意味する。親水性ではない活性水素含有ポリマーを使用する場合、この活性水素含有ポリマーの含有量（重量%）は、接着強度（特に初期接着強度）等の観点から、活性水素含有ポリマー（B）全体の重量に基づいて、1以上が好ましく、さらに好ましくは2以上、特に好ましくは5以上、最も好ましくは8以上であり、また、70以下が好ましく、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは20以下、最も好ましくは15以下である。

活性水素含有ポリマー（B）中のオキシエチレン基の含有量（重量%）は、（B）の重量に基づいて、30以上が好ましく、さらに好ましくは50以上、特に好ましくは60以上、最も好ましくは70以上であり、また100以下が好ましく、さらに好ましくは98以下、特に好ましくは95以下、最も好ましくは90以下である。親水性ではない活性水素含有ポリマーの含有量及びオキシエチレン基の含有量が上記の範囲内にあると、接着強度（特に初期接着強度）がさらに高くなる。

活性水素含有ポリマー（B）の活性水素当量（活性水素1当量あたりの分子量）は、接着強度（特に湿潤接着強度）等の観点から、50以上が好ましく、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは200以上であり、また、5000以

下が好ましく、さらに好ましくは4000以下、特に好ましくは3000以下である。なお、活性水素当量は、過剰の無水カルボン酸（無水酢酸等）で処理した後、未反応の無水カルボン酸を水酸化カリウム水溶液等で滴定し単位重量当りの官能基のモル数を求めることによって算出することができる。

- 5 また、活性水素含有ポリマー（B）のMnは、200以上が好ましく、さらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上、最も好ましくは1,000以上であり、また、10,000以下が好ましく、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは6,000以下、最も好ましくは4,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。
- 10 活性水素含有ポリマー（B）としては、接着強度（特に初期接着強度）等の観点から、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダム共重合体、並びにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダム共重合体とプロピレンオキシド重合体との混合物が好ましく、特に好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダム共重合体とプロピレンオキシド重合体との混合物である。
- 15 エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダム共重合体としては、活性水素を有する化合物として水、エチレングリコール及び／又はプロピレングリコールを使用し、かつMnが1,000～6,000、オキシエチレン基の含有量が60～90重量%であることが特に好ましい。

- 20 活性水素含有ポリマー（B）として、3価以上のものを使用する場合、これらの含有量（重量%）は、ポリイソシアネート（A）の重量に基づいて、0.01以上が好ましく、さらに好ましくは0.1以上、特に好ましくは0.2以上であり、また、5以下が好ましく、さらに好ましくは1以下、特に好ましくは0.8以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。

- 25 活性水素含有ポリマー（B）中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量（mmol/kg）は、（B）の重量に基づいて、0又は0.07未満が好ましく、さらに好ましくは0又は0.04未満、特に好ましくは0又は0.02未満、最も好ましくは0又は0.01未満である。この範囲内であるとイソシアネート（A）と活性水素含有ポリマー（B）との反応における異常反応を防止しやすい。

- なお、活性水素含有ポリマー（B）中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量は、（B）の30重量%メタノール溶液、又は（B）10gを白金皿中で加熱灰化して水10gに溶解させた水溶液をイオンクロマトグラフィー法で分析する方法や、（B）30gをメタノール100mlに溶解させた溶液を100分の
- 5 1 規定の塩酸水溶液で滴定する方法等によって求められる。

- アルカリ金属及びアルカリ土類金属は、主に、ポリエーテルポリオールを合成する場合の触媒として混入されるものである。このような触媒としては、水酸化物（水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化ベリリウム及び水酸化マグネシウム等）、アルコラート（リチウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムブチラート及びマグネシウムヘキサラート等）及び金属単体（カリウム、ナトリウム、リチウム、マグネシウム及びカルシウム等）等が挙げられる。活性水素含有ポリマー（B）中には、これらの触媒が0.1～0.3 mmol/kg残存していることが多い。従って、活性水素含有ポリマー（B）中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量を上記範囲とするには、アルカリ
- 10 金属及びアルカリ土類金属の含有量の少ないポリエーテルポリオール等を使用すればよい。

- アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量の少ないポリエーテルポリオールは、上記のような触媒の存在下、活性水素を有する化合物にアルキレンオキシドを付加重合して粗ポリエーテルポリオールを得た後、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除去する方法、並びに特開平8-104741号公報で開示されている複合金属シアン化物錯体（ヘキサシアノコバルト酸亜鉛とポリエーテルとの錯体触媒等）、有機ホウ素化合物〔トリフルオロホウ素及びトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等〕、及び遷移金属錯体触媒等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属を含有しない触媒の存在下にアルキレンオキシドを付加重合させる方法
- 20 等によって得られる。粗ポリエーテルポリオールからアルカリ金属及びアルカリ土類金属を除去する方法としては、吸着剤で処理する方法、及びイオン交換剤で処理する方法等が挙げられる。

吸着剤としては、ケイ酸塩（ケイ酸マグネシウム、タルク、ソープストーン、ステアライト、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸マグネシウム及びアルミノケ

イ酸ソーダ等)、クレー(活性白土及び酸性白土等)、ヒドロタルサイト、シリカゲル、ケイ藻土及び活性アルミナ等が挙げられる。これらの吸着剤のうち、ケイ酸塩が好ましく、さらに好ましくはケイ酸マグネシウムである。

- ケイ酸マグネシウムのうちでも、合成ケイ酸マグネシウムが好ましく、さらに好ましくは特開平7-258403号公報に開示されているような、ナトリウムの含有量が0.5重量%以下のケイ酸マグネシウムである。

吸着処理方法としては、特開平7-258403号公報に記載されているように、粗ポリエーテルポリオールに水とケイ酸マグネシウムとを添加混合して行うことができる。

- 10 水の添加量は、粗ポリエーテルポリオールに対し0.01~50重量%が好ましく、ケイ酸マグネシウムの量は同じく、0.01~50重量%である。吸着処理温度は、特に制限はないが60~200℃が好ましく、気相の酸素濃度1000ppm以下が好ましい。吸着処理時間は特に制限はないが0.5~24時間が好ましい。吸着処理後、ろ紙、ろ布又はガラスフィルター等のろ過装置でろ過し、
- 15 必要に応じて脱水することにより、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量が少ない活性水素含有ポリマー(B)を製造できる。また、吸着処理を行ってもアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量が上記の範囲を超えているときは、再度吸着処理を行うことによりアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量を低減させることができる。
- 20 イオン交換剤としては、強カチオン交換樹脂、弱カチオン交換樹脂及びキレート樹脂等が挙げられる。イオン交換剤で処理する方法としては、粗ポリエーテルポリオールに水を添加したものを、イオン交換剤と混合攪拌後、ろ過によってイオン交換剤を除去する方法又はイオン交換剤を充填したカラム中を通過させる方法等が挙げられる。水の添加量(重量%)は、粗ポリエーテルポリオールの重量
- 25 に基づいて、0.01以上が好ましく、さらに好ましくは1以上であり、また80以下が好ましく、さらに好ましくは60以下である。イオン交換剤の使用量は、水溶液の重量に基づいて、0.1重量%以上が好ましく、さらに好ましくは1重量%以上であり、また、50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは30重量%以下である。混合温度(℃)としては、5以上が好ましく、さらに好ましくは

20以上であり、また、80以下が好ましく、さらに好ましくは40以下である。また、混合時間（時間）は1以上が好ましく、さらに好ましくは5以上であり、特に好ましくは24以下である。

ろ過は、ろ紙、ろ布又はガラスフィルター等のろ過装置が用いられる。

- 5 イオン交換剤を充填したカラム中を通過させる場合、液温（℃）は、5以上が好ましく、さらに好ましくは20以上であり、また、80以下が好ましく、さらに好ましくは40以下である。また、1回カラム内を通過させればよいが、2～50回カラム内を通過させてもよい。必要に応じて行われる脱水方法としては、50～150℃、0.001hPa～常圧で、必要によって窒素等の不活性ガスを
- 10 を通気しながら、1～10時間、水分を蒸留する方法等が挙げられる。

また、活性水素含有ポリマー（B）が第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基を含有する場合、これらの基の含有個数（個／g）は、ポリマーの硬化反応性等の観点から（B）の重量に基づいて、 1×10^{17} 以上が好ましく、さらに好ましくは 1×10^{18} 以上、特に好ましくは 1×10^{19} 以上であり、また、

15 1×10^{23} 以下が好ましく、さらに好ましくは 1×10^{22} 以下、特に好ましくは 1×10^{21} 以下である。なお、第3級アミノ基及び第4級アンモニオ基含有個数は、 $^1\text{H-NMR}$ のデータから算出するか、試料を過剰の水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、N/100の塩酸水溶液で電位差滴定することにより求めることができる。

- 20 第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基を含有する活性水素含有ポリマーとしては、アミノ基を有しかつ少なくとも2個の活性水素を有する化合物（b1）及び第4級アンモニオ基を含有しかつ少なくとも2個の活性水素を有する化合物（b2）及びこれらの混合物にアルキレンオキシドを付加させて得られる構造を有する物等が挙げられる。

- 25 ウレタンブレポリマー（UP）は、ポリイソシアネート（A）と活性水素含有ポリマー（B）とを反応させて得られる。ポリイソシアネート（A）と活性水素含有ポリマー（B）との使用量比は、（A）のイソシアナト基と（B）の活性水素基との当量比（A/B）として、1.5以上が好ましく、より好ましくは1.8以上、さらに好ましくは1.9以上、特に好ましくは1.95以上であり、ま

た5.0以下が好ましく、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.3以下、特に好ましくは2.1以下であり、最も好ましいのは2.0である。この範囲内であると、接着強度（特に初期接着強度）がさらに高くなる。

ウレタンプレポリマー（UP）を製造する方法としては、従来公知の方法でよく、ポリイソシアネート（A）と活性水素含有ポリマー（B）とを混合し、50
5 ~100℃で、1~10時間反応させる方法等が適用できる。（A）のイソシアナト基は水分と反応するとアミノ基になってしまうので、製造工程において、反応容器や原材料中の水分は極力除去しておく必要がある。従って、予め（B）を脱水した後に（A）と反応させることが好ましい。脱水方法としては、50~1
10 50℃、0.001hPa~常圧で、必要によって窒素等の不活性ガスを通気しながら、1~10時間、水分を蒸留する方法等が適用できる。

ポリイソシアネート（A）と活性水素含有ポリマー（B）との混合方法としては、①一度に混合する方法でも、②（B）を徐々に滴下する方法でも、③（A）と（B）の一部とを混合して所定時間反応させた後、残りの（B）を滴下又は一度に混合する方法でもよい。これらのうち、容易に反応操作を行えるという点から、①の方法及び②の方法が好ましく、さらに好ましくは①の方法である。また、未反応のポリイソシアネート成分の量を減少できるという点から、③の方法が好ましい。

また、この反応は触媒（ジブチル錫オキシサイド、ジブチル錫ジラウレート等の有機金属化合物、酢酸ジルコニウム等の有機酸金属塩等）の存在下で行なってもよく、特に脂肪族イソシアネートを使用する場合に有効である。

ウレタンプレポリマー（UP）のMnは、500以上が好ましく、さらに好ましくは800以上、特に好ましくは1,000以上、最も好ましくは1,200以上であり、500,000以下が好ましく、さらに好ましくは100,000
25 以下、特に好ましくは10,000以下、最も好ましくは5,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。また、Mnが500以上500,000以下であるウレタンプレポリマーの含有率（重量%）が、（UP）の重量に基づいて98以上100以下であることが好ましく、さらに好ましくは98.5以上、特に好ましくは99以上、最も好ましくは99.

5以上である。この範囲であると接着剤の接着強度がさらに高くなる。

ウレタンプレポリマー (UP) 中の特定の分子量を有するウレタンプレポリマー (イソシアナト基を有するウレタンポリマー) の含有量は、紫外領域の波長を吸収しかつ1級アミノ基又は2級アミノ基を1個有するアミン (4-アミノピリジン及びアミノナフタレン等) と反応させたものを紫外線検出器付きのGPCにより求めた (標準物質; N-メチルアミノピリジンのエチレンオキシド付加物) M_n 500以上500,000以下のウレタンプレポリマーの分子量分布曲線と、紫外領域の波長を吸収せず、かつ1級アミノ基又は2級アミノ基を1個有するアミン (エチルアミン、ジブチルアミン等) を反応させたものを屈折率検出器付きのGPCにより求めた (標準物質; ポリエチレングリコール) 分子量分布曲線とを比較することで定量することができる。すなわち、ポリマーの官能基を考慮して、①~⑤の順で操作を行うことで定量できる。

① (UP) と紫外領域の波長を吸収せず、かつ1級アミノ基又は2級アミノ基を1個有するアミン (エチルアミン、ジブチルアミン等) とウレタンプレポリマー (UP) とを混合して、アミノ基とイソシアナト基とを反応させたものを屈折率検出器付きのGPCにより M_n を求める。

②イソシアナト基含有量 (重量%) から1分子当たりのイソシアネートの平均個数 (AN) を求める。

③ (UP) と、紫外領域の波長を吸収し、かつ1級アミノ基又は2級アミノ基を1個有するアミン (4-アミノピリジン及びアミノナフタレン等) と混合してイソシアナト基と反応させ、紫外領域の波長を吸収する官能基 (UVF) を導入したものを紫外線検出器付きのGPCで測定し、標準物質と比較することにより、分子量分布を求める。

④この分子量分布から、 M_n 500以上500,000以下のウレタンプレポリマー中の官能基 (UVF) の数を算出する。

⑤これと平均個数 (AN) とからウレタンプレポリマー (UP) 中に含まれる M_n が500以上500,000以下であるウレタンプレポリマーの含有量を求める。なお、標準物質は、N-メチルアミノピリジン等にエチレンオキシドを付加したものを、分取GPCで各分子量に相当するものを分取することにより得る

ことができる。

- M_nが500以上500,000以下であるウレタンプレポリマーの含有率が98重量%以上100重量%以下のポリマーを得る方法として、前記のポリイソシアネート(A)と活性水素含有ポリマー(B)の一部とを混合して所定時間
- 5 反応させた後、残りの(B)を滴下又は一度に混合する方法以外に、反応終了後に、未反応の(A)を除去することによっても、M_nが500以上500,000以下であるウレタンプレポリマーの含有率を98重量%以上100重量%以下とすることができる。未反応の(A)を除去する方法としては、①GPCを用いて分取する方法、②半透膜を用いて透析する方法及び③留去する方法等が挙げら
- 10 れるが、容易に行えるという点で③留去する方法が好ましい。留去する方法としては、減圧蒸留(50~150℃、0.001hPa~常圧で、必要によって窒素等の不活性ガスを通気しながら、1~10時間蒸留すること)により留去する方法等が挙げられる。

- イソシアナト基含有ポリマーのうち、活性水素含有ポリマー中の官能基の1個
- 15 以上をイソシアナト基に変換した構造を有するポリイソシアネート非使用ポリマー(NUP)としては、上記の活性水素含有ポリマー(B)の官能基1個以上をそのままイソシアナト基に変換する方法、及びエーテル結合及び/又はエステル結合を介してイソシアナト基を導入する方法等によって製造され得る構造を有するもの等が含まれる。

- 20 活性水素含有ポリマー(B)の官能基(ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基及びアミノ基等)の少なくとも1個をイソシアナト基に変換する方法としては、公知の方法等が適用でき、1級ヒドロキシル基又は1級メルカプト基の場合、①官能基を酸化してカルボキシル基に変換し、さらに酸ハロゲン化物とした後、アジド化合物を反応させ熱分解することにより、酸アジドを経由しイソ
- 25 シアナト基に変換する方法(特開昭57-108055号公報等)、及び②官能基を酸化してカルボキシル基に変換した後、カルボキシル基をアジド化合物によりアミノ基に変換しイソシアナト基に変換する方法等が挙げられ、また、2級ヒドロキシル基又は2級メルカプト基の場合、③官能基を酸化してカルボニル基に変換し、アンモニアを反応させると同時に水素還元してアミノ基とした後、イソ

- シアナト基に変換する方法等が挙げられ、また、1級若しくは2級のヒドロキシル基又は1級若しくは2級メルカプト基の場合、④官能基をアミノ基に変換した後、ホスゲンと反応させることによりイソシアナト基に変換する方法、及び⑤（B）とイソシアナト基含有不飽和化合物とを反応させる方法等が挙げられる。また、官能基がカルボキシル基の場合、①又は②の方法でカルボキシル基に変換後の工程が適用できる。また、⑤の方法によることも可能である。官能基がアミノ基の場合、③又は④の方法でアミノ基に変換後の工程が適用できる。

- （B）の官能基（ヒドロキシル基）をカルボキシル基に変換する方法としては、カルボキシメチルエーテル化による方法〔活性水素含有ポリマー（B）とハロゲン化カルボン酸（クロロ酢酸、クロロジフルオロ酢酸、3-クロロプロピオン酸、3-クロロ-2, 2-ジフルオロプロピオン酸、4-クロロブタン酸、クロロメチル安息香酸等）とをアルカリ触媒（水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の存在下に反応させる方法等〕及び酸化による方法〔過マンガン酸カリウム等の存在下にアルカリ水溶液中で加熱する方法、白金触媒（白金-活性炭及び白金黒等）を弱塩基化合物（炭酸水素ナトリウム及び炭酸カリウム等の存在下に使用して空気酸化する方法及び6価クロム化合物等の存在下、硫酸酸性条件下で加熱する方法等〕等が挙げられる。カルボキシル基を酸ハロゲン化物に変換する方法としては、ハロゲン化リン（5塩化リン等）と反応させる方法、及びハロゲン化チオニル（塩化チオニル等）と反応させる方法等が挙げられる。酸ハロゲン化物をアジド化合物と反応させる方法としては、酸ハロゲン化物とアジド化合物（アジ化水素酸及びアジ化ナトリウム等）と低温で混合する方法等が挙げられ、これを60～150℃に加熱するとイソシアナト基に変換できる。カルボキシル基をアジド化合物と反応させてアミノ基にする方法としては、アジ化金属（アジ化ナトリウム等）を濃硫酸とともに反応させる方法、ジフェニルホスホロアジダート、ヒドロキサム酸又はヒドロキシルアミン塩酸塩とともに加熱する方法等が挙げられる。アミノ基をイソシアナト基に変換する方法としては、ホスゲンと反応させる方法〔ホスゲン（ホスゲン及び塩化オキサル等）の溶液にアミンを滴下する方法等〕、N, N'-カルボニルジイミダゾールと反応させた後に室温で分解させる方法、遷移金属錯体触媒（塩化パラジウム、塩化ロジウム及び塩化白金酸等）

- の存在下に一酸化炭素と反応させる方法、次亜塩素酸ナトリウム又は次亜臭素酸ナトリウム等を反応させてアルカリ処理する方法等が挙げられる。2級ヒドロキシル基をカルボニル基に変換する方法としては、酸化による方法〔過マンガン酸カリウム等の存在下にアルカリ水溶液中で加熱する方法、白金触媒（白金－活性炭及び白金黒等）を使用して空気酸化する方法及び6価クロム化合物等の存在下、硫酸酸性条件下で反応させる方法等〕等が挙げられる。カルボニル基とアンモニアとを反応させると同時に水素還元して、カルボニル基をアミノ基とする方法としては、アンモニアの存在下、水素ガスで加圧し、水素化触媒（ラネーニッケル、塩化白金酸等）の存在下で反応させる方法等が挙げられる。ヒドロキシル基にアミノ基を導入する方法としては、ヒドロキシル基とエチレンイミン（エチレンイミン及びN－メチルエチレンイミン等）とを反応させる方法等が挙げられる。イソシアナト基含有不飽和化合物としては、イソシアナトメチル（メタ）アクリレート及びイソシアナトメチルアリルエーテル等が挙げられる。

ポリイソシアネート非使用ポリマー（NUP）の M_n は、500以上が好ましく、さらに好ましくは800以上、特に好ましくは1,000以上、最も好ましくは1,200以上であり、また500,000以下が好ましく、さらに好ましくは100,000以下、特に好ましくは10,000以下、最も好ましくは5,000以下である。この範囲内であると、接着強度（特に湿潤接着強度）がさらに高くなる。

- ポリイソシアネート非使用ポリマー（NUP）のうち、末端にフッ素原子を含む有機基が存在する活性水素含有ポリマー（B）を用いることがポリマーの反応性が高くなって好ましい。すなわち、イソシアナト基に変換した末端構造としては、 $-R_f-NCO$ （ R_f は炭素数1～4のパーフルオロアルキレン基）で表されるもの及び／又は $-CH(CF_3)-NCO$ で表されるものが好ましく、さらに好ましくは $-CH(CF_3)-NCO$ で表されるものである。

本発明のポリマー中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量（mmol/kg）は、ポリマーの重量に基づいて、0又は0.04未満が好ましく、さらに好ましくは0又は0.03未満、特に好ましくは0又は0.02未満、最も好ましくは0又は0.01未満である。この範囲内であると本発明のポリマーの経

時安定性がさらに高くなる。なお、ポリマー中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量は、ポリマーの30重量%のトルエン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシド等の溶剤の溶液又はポリマー10gを白金皿中で加熱灰化して水10gに溶かす等の前処理をした試料をイオンクロマトグラフィー法で分析する方法や、100分の1規定の塩酸水溶液で、ポリマー30gをトルエン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシド等の溶剤100mlに溶解したもの

5 析する方法や、100分の1規定の塩酸水溶液で、ポリマー30gをトルエン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシド等の溶剤100mlに溶解したものを滴定する方法によって求められる。

本発明のポリマー中の、イソシアナト基含有量に換算したアロファネート・ビュレット含有量(重量%) (AB含有量)は、ポリマーの重量に基づいて、耐水接着強度の観点から、0又は0.6未満が好ましく、さらに好ましくは0又は0.4未満、特に好ましくは0又は0.2未満、最も好ましくは0又は0.1未満である。この範囲内であると本発明のポリマーの経時安定性がさらに高くなる。

10

AB含有量は、サンプル100mgを、ジ-n-ブチルアミン(0.1重量%)及びナフタレン(0.1重量%)を含む無水ジメチルホルムアミド溶液5mlに加え、70℃で40分間反応させた後、無水酢酸を10μl加え、10分後にガスクロマトグラフィーで分析することによって、ジ-n-ブチルアセトアミドとナフタレンとのピーク面積比(SA)を求め、ブランクとしてサンプル100mgを、ジ-n-ブチルアミン(0.1重量%)及びナフタレン(0.1重量%)を含む無水ジメチルホルムアミド溶液5mlに加え、25℃で40分間反応させた後、無水酢酸を10μl加え、10分後にガスクロマトグラフィーで分析して求めたジ-n-ブチルアセトアミドとナフタレンとのピーク面積比(SB)を求め、次式からイソシアナト基含有量換算値として求められる。

15

20

$$\text{AB含有量(重量\%)} = [(SB - SA) / SB] \times 0.613 \quad (1)$$

25

本発明のポリマーが第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基を含有する場合、これらの基の含有個数(個/g)は、ポリマーの反応性等の観点から、ポリマーの重量に基づいて、 1×10^{17} 以上が好ましく、さらに好ましくは 1×10^{18} 以上、特に好ましくは 1×10^{19} 以上であり、また、 1×10^{23} 以下が

- 好ましく、さらに好ましくは 1×10^{22} 以下、特に好ましくは 1×10^{21} 以下である。第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基を含有するポリマーは、活性水素含有ポリマー（B）として、第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基を含有するポリイソシアネート（A）及び／又は活性水素含有ポリマー（B）を用いることによって得られる。

ポリマー中に第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基を含有させる代わりに、本発明のポリマーには、必要に応じて活性水素及びイソシアナト基を含有しないアミン（C）を含有させることができる。（C）を含むと接着強度（特に初期接着強度）がさらに良好になる。

- 10 活性水素及びイソシアナト基を含有しないアミン（C）としては、第3級アミン（C1）及び第4級アンモニウム塩（C2）等が使用できる。

- 第3級アミン（C1）としては、炭素数1～36の、脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミン、芳香環含有脂肪族アミン及び芳香族アミン等が用いられる。脂肪族アミンとしては、脂肪族モノアミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン、トリドデシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチル-N, N-ビス（3-ジメチルアミノプロピル）アミン及びN, N-ジメチルエチシルアミン等）、脂肪族ポリアミン〔N, N, N-トリス（3-ジメチルアミノプロピル）アミン、テトラアルキルアルキレンジアミン（N, N, N, N-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N, N-テトラエチルプロピレンジアミン及びN, N, N, N-テトラエチルウンデシレンジアミン等）及びポリアルキル-ポリアルキレンポリアミン（ペンタメチル-ジエチレントリアミン、ペンタエチル-ジプロピレントリアミン、ヘキサメチル-トリエチレンテトラミン及びオクタメチル-ペンタエチレンヘキサミン等）等が挙げられる。脂環式アミンとしては、脂環式モノアミン（トリシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルイソホロンモノアミン、N, N-ジメチル-4-シクロヘキシルメチルシクロヘキシルアミン及びN, N-ジエチル-4-ジシクロヘキシルメチルシクロヘキシルアミン等）及び脂環式ポリアミン（テトラメチル-1, 3-ジアミノシクロヘキサン等）等が挙げられる。複素環式アミンとしては、複素環式モノアミン（
- 15
- 20
- 25

- N-メチルピペリジン、N-ジメチルアミノエチルピリジン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン及びN-メチル-2, 6-ジメチルモルホリン等) 及び複素環式ポリアミン [N, N', N'-トリス (ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロトリアジン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ビス (ジメチルアミノエチル) ピペラジン、ピリダジン、ピリミジン、メチルプリン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、ビス (モルホリノエチル) エーテル、ビス (モルホリノプロピル) エーテル、ビス (2, 6-ジメチルモルホリノエチル) エーテル、1, 2-ビス (2, 6-ジメチルモルホリノエトキシ) エタン、ビス (2, 6-ジメチルモルホリノエトキシエチル) エーテル及び2, 2'-ビス (2, 6-ジメチルモルホリノエトキシエチル) ジエチルエーテル等]
- 5 等が挙げられる。芳香環含有脂肪族アミンとしては、N, N-ジメチルアミノメチルベンゼン及びテトラメチル-キシリレンジアミン等が挙げられ、芳香族アミンとしては、N, N-ジメチルアニリン及びテトラメチル-フェニレンジアミン等が挙げられる。
- 15 第4級アンモニウム塩 (C2) としては、(C1) のアミノ基を4級化剤で4級化した構造をもつもの等が用いられ、脂肪族アンモニウム塩 (テトラメチルアンモニウムカーボネート等) ; 脂環式アンモニウム塩 (メチルトリシクロヘキシルアンモニウムメチル硫酸塩等) ; 複素環式アンモニウム塩 [N, N-ジメチルピペリジニウムカーボネート及びN, N-ジメチル-2, 6-ジメチルモルホリニウムカーボネート等] ; 芳香環含有脂肪族アンモニウム塩 (N, N, N-トリメチルアンモニウムメチルベンゼンクロリド等) ; 芳香族アンモニウム塩 (N, N, N-トリメチルアニリニウムカーボネート等) 、脂肪族ポリアンモニウム塩 [ヘキサアルキルアルキレンジアンモニウム塩 (N, N, N, N', N', N'-ヘキサメチルエチレンジアミンジカーボネート等) 及びポリアルキル-ポリアルキレンポリアンモニウム塩 (ヘプタメチル-ジエチレントリアミントリカーボネート) 等] ; 脂環式ポリアンモニウム塩 (テトラメチル-1, 3-ジアンモニウムシクロヘキサシクロリド等) ; 複素環式ポリアンモニウム塩 (N, N, N', N'-テトラメチルピペラジニウムジカーボネート等] ; 芳香環含有脂肪族ポリアンモニウム塩 (ヘキサメチル-キシリレンジアンモニウムジクロリド等)
- 20
- 25

；芳香族ポリアンモニウム塩（ヘキサメチルフェニレンジアンモニウムジクロリド等）等]等が挙げられる。

これらのうち、脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミン及びこれらのカーボネート4級アンモニウム塩が好ましく、さらに好ましくは脂肪族アミン、複素環式アミン及びこれらのカーボネート4級アンモニウム塩、特に好ましくは複素環式ポリアミン、最も好ましいのはモルホリン環含有の複素環式ポリアミンである。

活性水素及びイソシアナト基を含有しないアミン（C）を使用する場合、本発明のポリマー中の（C）の含有量（重量%）は、ポリマーの重量に基づき、0.05以上が好ましく、さらに好ましくは0.1以上、特に好ましくは0.5以上であり、また20以下が好ましく、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは5以下である。この範囲内であると、接着強度（特に初期接着強度）がさらに高くなる。なお、ポリマー中の（C）の含有量は、ポリマーをメタノール等で処理し、イソシアナト基を反応させた後、ガスクロマトグラフィー又は液体クロマトグラフィー等で分析することによって測定できる。（C）の配合方法には特に制限はなく、ポリマーを合成前（途中を含む）又は合成後に、ポリマーの反応装置の中に加えて混合する方法、又は接着剤の使用直前に本発明のポリマーからなる接着剤に加えて混合する方法等が挙げられる。

本発明のポリマーのうち、反応性官能基としてエポキシ基（グリシジル基及び2,3-オキサシクロヘキシル基等）を有するものとしては、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するもの（EP）等が含まれる。（EP）は、前記活性水素含有ポリマー（B）とエポキシ基含有化合物とを反応させること等によって得られる。エポキシ基含有化合物としては、エピクロルヒドリン、2,3-オキサシクロヘキシルクロリド、アリルグリシジルエーテル及びイソシアナトエチルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらのうち、反応が容易であるという点で、エピクロルヒドリン及び2,3-オキサシクロヘキシルクロリドが好ましく、特にエピクロルヒドリンが好ましい。

本発明のポリマーのうち、反応性官能基として（メタ）アクリロイル基を有するものとしては、1分子中に少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基を有する

もの (MA) 等が含まれる。(MA) は、前記活性水素含有ポリマー (B) と (メタ) アクリロイル基含有化合物とを反応させること等によって得られる。(メタ) アクリロイル基含有化合物としては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸クロライド、グリシジル (メタ) アクリレート及びイソシアナトエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらのうち、反応が容易であるという点で、(メタ) アクリル酸及びグリシジル (メタ) アクリレートが好ましく、特にグリシジル (メタ) アクリレートが好ましい。

本発明のポリマーのうち、反応性官能基としてシアノ (メタ) アクリロイル基を有するものとしては、1 分子中に少なくとも 1 個のシアノ (メタ) アクリロイル基を有するもの (CMA) 等が含まれる。(CMA) は、前記活性水素含有ポリマー (B) とシアノ (メタ) アクリロイル基含有化合物とを反応させること等によって得られる。シアノ (メタ) アクリロイル基含有化合物としては、シアノ (メタ) アクリル酸、シアノ (メタ) アクリル酸クロライド、グリシジルシアノ (メタ) アクリレート及びイソシアナトシアノエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらのうち、反応が容易であるという点で、シアノ (メタ) アクリル酸及びグリシジルシアノ (メタ) アクリレートが好ましく、特にグリシジルシアノ (メタ) アクリレートが好ましい。

本発明のポリマーのうち、反応性官能基としてアルコキシシリル基 (トリメトキシシリル基及びトリエトキシシリル基等) を有するものとしては、1 分子中に少なくとも 1 個のアルコキシシリル基を有するもの (AS) 等が含まれる。(AS) は、前記活性水素含有ポリマー (B) とアルコキシシリル基含有化合物とを反応させること等によって得られる。アルコキシシリル基含有化合物としては、アルコキシシリルクロリド (トリメトキシシリルクロリド、メチルジメトキシシリルクロリド及びトリエトキシシリルクロリド等)、アルコキシシリルグリシジルエーテル (トリメトキシシリルグリシジルエーテル、メチルジメトキシメチルグリシジルエーテル及びトリエトキシシリルグリシジルエーテル等) 等が挙げられる。これらのうち、反応が容易であるという点で、アルコキシシリルクロリド及びアルコキシシリルグリシジルエーテルが好ましく、特にアルコキシシリルグリシジルエーテルが好ましい。

本発明のポリマーには、さらに必要に応じて、その他の成分を配合することができる。その他の成分としては、生理活性を有する薬物（中枢神経用薬、アレルギー用薬、循環器官用薬、呼吸器官用薬、消化器官用薬、ホルモン剤、代謝性医薬品、抗悪性腫瘍剤、抗生物質製剤及び化学療法剤等）、充填剤（カーボンブラック、ベンガラ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、酸化チタン、アクリル系樹脂粉末及び各種セラミック粉末等）、可塑剤（DBP、DOP、TCP、トリブトキシエチルホスフェート及びその他各種エステル等）、及び安定剤（トリメチルジヒドロキノン、フェニルーβ-ナフチルアミン、p-イソプロポキシジフェニルアミン及びジフェニルーp-フェニレンジアミン等）等が挙げられる。

- 5 ック、ベンガラ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、酸化チタン、アクリル系樹脂粉末及び各種セラミック粉末等）、可塑剤（DBP、DOP、TCP、トリブトキシエチルホスフェート及びその他各種エステル等）、及び安定剤（トリメチルジヒドロキノン、フェニルーβ-ナフチルアミン、p-イソプロポキシジフェニルアミン及びジフェニルーp-フェニレンジアミン等）等が挙げられる。
- 10 その他の成分を配合する場合、これらの配合量（重量%）は、本発明のポリマーの重量に基づいて、0.001以上が好ましく、さらに好ましくは0.1以上であり、また、20以下が好ましく、さらに好ましくは5以下である。

より速やかな硬化性を与えるために、本発明のポリマーには、重合性二重結合を有し、かつ、この二重結合を形成する炭素原子のいずれかにシアノ基が結合した化合物（D）を配合することができる。このような化合物（D）としては、シアノ（メタ）アクリル酸、シアノ（メタ）アクリル酸メチル及びシアノ（メタ）アクリルアミド（特開平1-227762号公報）等が挙げられる。

- 15 化合物（D）を使用する場合、（D）の使用量（重量%）は、ポリマーの重量に基づいて、0.001以上が好ましく、さらに好ましくは0.1以上であり、
- 20 また50以下が好ましく、さらに好ましくは20以下である。

- 本発明のポリマーは、微量の水分の存在、空気中の水分により急速に重合を起こし、強靱な膜を形成するので、その他の成分を配合する場合、その他の成分は、水分を含まないことが必要がある。また、製造された本発明のポリマーは、密閉容器（アンプル等）に充填しておくことにより、長期間保存しておくことができる。
- 25 保存温度（℃）としては、-200以上が好ましく、さらに好ましくは-100以上、特に好ましくは-80以上であり、また100以下が好ましく、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは30以下である。

本発明のポリマーは、生体組織からの流体漏洩防止用及び／又は生体組織の接着用として好適であり、すなわち、医療用接着剤として好適である。特に、本発

- 明のポリマーは高い耐水接着強度を有するため、肝臓、腎臓、脾臓、膵臓、心臓、肺、血管（動脈、静脈、毛細血管等）、気管、気管支、消化管（食道、胃、十二指腸、小腸、大腸、直腸等）及び神経等の生体組織の接合、出血阻止、消化器官等からの内容物、酵素又は消化液等の流体漏洩防止、縫合に先立つ仮固定、並びに接合部（縫合部及び吻合部）等の補強等に好ましく使用できる。生体組織としては、肺、血管及び心臓等の柔軟でかつ動きが大きい組織に好適であり、さらに肝臓及び肺に最適である。また本発明のポリマーからなる医療用接着剤は生体組織の接着ばかりでなく、血管瘤等に対するコーティング材料や、シーリング材料としての用途や、手術の際の癒着防止用材料としての用途等に有効である。さらに、創傷面及び切創部等の接合、歯科における接着治療に対しても有効に使用できる。

- 外科手術において、本発明のポリマーからなる医療用接着剤で接合する方法としては、切開部に直接接着剤を塗布する直接接着法；シリコンフィルム及びフッ素フィルム等の剥離性の高いフィルムに接着剤を塗布してから切開部をフィルムと一緒に覆い、反応後フィルムを除く転写接着法；ダクロン、酸化セルロース、コラーゲン、キチン、ポリウレタン、ポリエステル又はPVA等でできた布又は不織布、及び静脈、筋膜及び筋肉等の生体組織片を患部に当て、接着剤を塗布する被覆接着法；生体組織の接合部の一部に縫合糸をかけ、残りの接合部にシールするように接着剤を塗布する縫合固定法等が挙げられる。
- 塗布方法としては、毛筆、ピンセット又はスパチュラ等を用いる方法及びフレオン又は窒素ガスを使用したスプレー法等が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

- 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、特記しない限り、部は重量部を意味する。

<製造例1>

オートクレーブにエチレングリコール15.5部、水酸化カリウム3.8部を仕込み、窒素置換後120℃にて60分間真空脱水した。次いで、100～13

0℃でエチレンオキシド784.5部とプロピレンオキシド200部との混合物を約10時間で圧入し、揮発分0.1%以下となるまで130℃で反応を続け、オキシエチレン基の含有量が80%である粗ポリエーテル(c-E P R A)を得た。

5

<製造例2>

粗ポリエーテル(c-E P R A)1000部をオートクレーブに入れ、窒素置換により気相の酸素濃度450ppmとし、30部のイオン交換水を加え、その後合成ケイ酸マグネシウム(ナトリウム含有量0.2%)を10部加え、再度窒素置換により気相部の酸素濃度を450ppmを保ち、90℃にて45分間、攪拌速度300rpmで攪拌した。次いで、ガラスフィルター(GF-75:東洋濾紙製)を用いて窒素下でろ過を行い、エチレンオキシド/プロピレンオキシドランダム共重合物(E P R A 1)を得た。なお、E P R A 1のオキシエチレン基含有量は80%、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の含有量は0.02mmol/kg、Mnは4000であった。

15

<製造例3>

粗ポリエーテル(c-E P R A)1000部をオートクレーブに入れ、窒素置換により気相の酸素濃度450ppmとし、30部のイオン交換水と8部の合成ケイ酸マグネシウム(ナトリウム含有量0.2%)とを別の容器にて混合脱酸素し、次いでオートクレーブに加え、気相部の酸素濃度を測定し450ppmを確認した後、90℃にて90分間、攪拌速度300rpmで攪拌した。次いで、ガラスフィルター(GF-75:東洋濾紙製)を用いて窒素下でろ過を行い、エチレンオキシド/プロピレンオキシドのランダム共重合物(E P R A 2)を得た。なお、E P R A 2のオキシエチレン基含有量は80%、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の含有量は0.04mmol/kg、Mnは4000であった。

25

<製造例4>

粗ポリエーテル(c-E P R A)1000部をオートクレーブに入れ、窒素置

- 換により気相の酸素濃度450ppmとし、30部のイオン交換水を加え、その後ケイ酸マグネシウム（ナトリウム含有量3重量%）を12部加え、窒素置換により気相部の酸素濃度を450ppmにし、90℃にて240分間、攪拌速度300rpmで攪拌した。次いで、ガラスフィルター（GF-75：東洋濾紙製）を用いて窒素下でろ過を行い、エチレンオキシド／プロピレンオキシドのランダム共重合物（EPRA3）を得た。なお、EPRA3のオキシエチレン基含有量は80%、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量は0.08mmol/kg、Mnは4000であった。

10 <製造例5>

オートクレーブにプロピレングリコール320部、水酸化カリウム3.8部を仕込み、窒素置換後120℃にて60分真空脱水した。次いで、100～130℃でプロピレンオキシド680部を約10時間で圧入し、揮発分0.1%以下となるまで130℃で反応を続け、粗ポリエーテル（c-PA）を得た。

15

<製造例6>

- 粗ポリエーテル（c-PA）1000部をオートクレーブに入れ、窒素置換により気相の酸素濃度450ppmとし、30部のイオン交換水を加え、その後合成ケイ酸マグネシウム（ナトリウム含有量0.2%）を10部加え、再度窒素置換により気相部の酸素濃度を450ppmを保ち、90℃にて45分間、攪拌速度300rpmで攪拌した。次いで、ガラスフィルター（GF-75：東洋濾紙製）を用いて窒素下でろ過を行い、プロピレンオキシド重合物（PA1）を得た。なお、PA1のオキシエチレン基含有量は0%、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量は0.03mmol/kg、Mnは200であった。

25

<製造例7>

粗ポリエーテル（c-PA）1000部をオートクレーブに入れ、窒素置換により気相の酸素濃度450ppmとし、30部のイオン交換水を加え、その後ケイ酸マグネシウム（ナトリウム含有量3%）を12部加え、窒素置換により気相

部の酸素濃度を450ppmに保持し、90℃にて240分間、攪拌速度300rpmで攪拌した。次いで、ガラスフィルター（GF-75：東洋濾紙製）を用いて窒素下でろ過を行い、ポリプロピレングリコール（PA2）を得た。なお、PA2のオキシエチレン基含有量は0%、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量は0.08mmol/kg、Mnは200であった。

<製造例8>

オートクレーブにジメチルアミノエチルアミン22.0部を加え、窒素置換後、100～130℃でエチレンオキシド400部とプロピレンオキシド78部の混合物を約3時間で圧入し、130℃で3時間反応を続けた。反応液に水酸化カリウム3.8部を仕込み、窒素置換後120℃にて60分真空脱水した。次いで、100～130℃でエチレンオキシド400部とプロピレンオキシド100部の混合物を約7時間で圧入し、130℃で5時間反応を続け、粗ポリエーテル（c-3AEPRA）を得た。この粗ポリエーテル（c-3AEPRA）に、30部のイオン交換水を加え、その後ケイ酸マグネシウム（ナトリウム含量0.2重量%）を10部加え、窒素置換により気相部の酸素濃度を450ppm以下にし、90℃にて45分間、攪拌速度300rpmで攪拌した。次いで、ガラスフィルター（GF-75：東洋濾紙製）を用いて窒素下でろ過を行い、第3級アミノ基含有エチレンオキシド／プロピレンオキシドのランダム共重合物（3AEPRA）を得た。なお、3AEPRAのオキシエチレン基含有量は80%、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量は0.02mmol/kg、第3級アミノ基含有個数は 3.0×10^{20} 個/g、Mnは4000であった。

<製造例9>

25 N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアンモニウム・ビス硝酸塩60.5部をオートクレーブに加え、窒素置換後、100～130℃でエチレンオキシド400部とプロピレンオキシド39.5部の混合物を約3時間で圧入し、130℃で3時間反応を続けた。反応液に水酸化カリウム3.8部を仕込み、窒素置換後120℃にて60分真空脱水した。次いで、100～130℃でエチレンオ

- キシド 400 部とプロピレンオキシド 100 部の混合物を約 7 時間で圧入し、130℃で 5 時間反応を続け、粗ポリエーテル (c-4AEPRA) を得た。その後の処理は製造例 2 と同様にして、第 4 級アンモニオ基含有エチレンオキシド/プロピレンオキシドのランダム共重合物 (4AEPRA) を得た。なお、4AEPRA のオキシエチレン基含有量は 80%、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の含有量は 0.02 mmol/kg、第 4 級アンモニオ基含有個数は 3.1×10^{20} 個/g、Mn は 4000 であった。

<製造例 10>

- 10 製造例 1 で得られた c-EPRA 1112 部に、エピクロルヒドリン 27.8 部とベンジルトリメチルアンモニウムクロライド 2.22 部を混合した後、58.9 部の粒状水酸化ナトリウムを 30℃以下に保ちながら 5 時間かけて投入し、30℃で 3 時間熟成した。減圧下で残存したエピクロルヒドリンを留去した後、33.4 部のイオン交換水とケイ酸マグネシウム (ナトリウム含量 0.2 重量%) を 111 部加え、90℃にて 45 分間攪拌した。次いで、ガラスフィルター (GF-75: 東洋濾紙製) を用いて窒素下でろ過を行いエポキシ化物 (EP-EPRA) を得た。窒素置換したオートクレーブに、メタノール 800 部、トリエチルアミン 20 部を仕込んだ後、EP-EPRA の 1112 部とメタノールの 800 部との溶解物及び硫化水素 10 部をそれぞれ別の投入口から反応温度 25℃、20 圧力 4 kg/cm² を保ちながら攪拌下に投入した。投入後、そのままの温度でさらに 3 時間熟成したのち、窒素を通気することで容器内の残存硫化水素を 30% 苛性ソーダ水溶液中に導入して除去した。さらに窒素を液中流通下 100℃×20 mmHg×4 時間かけてメタノール、トリエチルアミンを留去してメルカプト基含有エチレンオキシド/プロピレンオキシドランダム共重合物 (SEPRAs) を得た。なお SEPRAs のオキシエチレン基含有量は 80%、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の含有量は 0.02 mmol/kg、Mn は 4000 であった。

<製造例 11>

- c-E P R A 1 1 1 2 部の代わりに製造例 5 で得られた c-P A 5 5 . 6 部を用いること以外は製造例 1 0 と同様にして、メルカプト基含有ポリプロピレングリコール (S P A) を得た。なお S E P R A のオキシエチレン基含有量は 0 %、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量は 0 . 0 3 m m o l / k g、
- 5 M n は 2 0 0 であった。

<製造例 1 2 >

- オートクレーブにエチレングリコール 1 5 . 5 部、水酸化カリウム 3 . 8 部を仕込み、窒素置換後 1 0 0 ~ 1 3 0 ° C でエチレンオキシド 7 8 4 . 5 部とプロピレンオキシド 1 9 0 部の混合物を約 1 0 時間で圧入し、1 3 0 ° C で 8 時間反応を行った後、3, 3, 3-トリフルオロプロピレンオキシド 1 0 部を圧入し、1 3 0 ° C で 5 時間反応を行い、フッ素含有粗ポリエーテル (c-E P R F A) を得た。粗ポリエーテル (c-E P R F A) の 1 0 0 0 部に 3 0 部のイオン交換水を加え、その後ケイ酸マグネシウム (ナトリウム含量 0 . 2 重量%) を 1 0 部加え、窒素置換により気相部の酸素濃度を 4 5 0 p p m にし、9 0 ° C にて 4 5 分間、攪拌速度 3 0 0 r p m で攪拌した。次いで、ガラスフィルター (G F - 7 5 : 東洋濾紙製) を用いて窒素下でろ過を行い、フッ素含有エチレンオキシド／プロピレンオキシドのランダム共重合体 (E P R F A) を得た。なお E P R F A のオキシエチレン基含有量は 8 0 %、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量は 0 .
- 15 0 2 m m o l / k g、M n は 4 0 0 0 であった。
- 20

<製造例 1 3 >

- オートクレーブにプロピレングリコール 3 2 0 部、水酸化カリウム 3 . 8 部を仕込み、窒素置換後 1 2 0 ° C にて 6 0 分真空脱水した。次いで、1 0 0 ~ 1 3 0 ° C でプロピレンオキシド 6 7 0 部を約 1 0 時間で圧入し、1 3 0 ° C で 8 時間反応を続けた後、3, 3, 3-トリフルオロプロピレンオキシド 1 0 部を圧入し、1 3 0 ° C で 5 時間反応を行い、フッ素含有粗ポリエーテル (c-P F A) を得た。その後の処理は製造例 1 2 と同様にして、フッ素含有ポリプロピレングリコール (P F A) を得た。なお P F A のオキシエチレン基含有量は 0 %、アルカリ金属及
- 25

び／又はアルカリ土類金属の含有量は 0.03 mmol/kg 、Mnは200であった。

<実施例1>

- 5 製造例2で得られた(E P R A 1) 400部を 90°C にて8時間減圧下脱水した後、 $\text{OCN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2-\text{NCO}$ 93.6部(NCO基/OH基比: 3/1)を 25°C で加え、均一に攪拌した後、30分間で 80°C に昇温し、 80°C で8時間反応させて、ウレタンプレポリマー(UP 1)を得た。反応中、異常増粘は認められず、(UP 1)のNCO含有量は、理論値と同じであった。

10

<実施例2>

- 製造例2で得られた(E P R A 1) 124.1部と製造例7で得られた(P A 2) 13.8部との混合物を 90°C にて減圧下脱水した後、 $\text{OCN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2-\text{NCO}$ 42.4部(NCO基/OH基比: 2/1)を 25°C で加え、均一に攪拌した後、30分間で 80°C に昇温し、 80°C で8時間反応させて、ウレタンプレポリマー(UP 2)を得た。反応中、異常増粘は認められず、(UP 2)のNCO含有量は、理論値と同じであった。

15

<実施例3>

- 20 製造例3で得られた(E P R A 2) 124.1部と製造例7で得られた(P A 2) 13.8部との混合物を 90°C にて減圧下脱水した後、 $\text{OCN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2-\text{NCO}$ 82.4部(NCO基/OH基比: 2/1)を 25°C で加え、均一に攪拌した後、30分間で 80°C に昇温し、 80°C で8時間反応させて、ウレタンプレポリマー(UP 3)を得た。反応中、異常増粘は認められず、(UP 3)のNCO含有量は、理論値より若干低かった。

25

<実施例4>

製造例2で得られた(E P R A 1) 194.9部と製造例7で得られた(P A 2) 10.3部の混合物を 90°C にて減圧下脱水した後、トリレンジイソシアネ

ート (TDI) 34.8部 (NCO基/OH基比: 2/1) を25℃で加え、均一に攪拌した後、30分間で80℃に昇温し、80℃で8時間反応させることによってウレタンプレポリマー (UP4) を得た。

5 <実施例5>

実施例4で得られた (UP4) を、減圧下、120℃に昇温し、1mmHgの減圧下、8時間かけて未反応のTDIを除去することによってウレタンプレポリマー (UP5) を得た。

10 <実施例6>

実施例4で得られた (UP4) 100部を80℃に温調後、製造例7で得られた (PA2) 4.8部を90分間かけて滴下し、さらに80℃で90分間反応させることによってウレタンプレポリマー (UP6) を得た。

15 <実施例7>

製造例2で得られた (EPRA1) 124.1部と製造例7で得られた (PA2) 13.8部を90℃にて減圧下脱水した後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 50.0部 (NCO基/OH基比: 2/1) を25℃で加え、均一に攪拌した後、30分間で80℃に昇温し、80℃で8時間反応させることによ
20 ってウレタンプレポリマー (UP7) を得た。

<実施例8>

実施例7で得られた (UP7) を、減圧下、120℃に昇温し、1mmHgの減圧下、微量の窒素を液相に通気しながら12時間かけて未反応のMDIを除去
25 することによってウレタンプレポリマー (UP8) を得た。

<実施例9>

製造例8で得られた (3AEPRA) 194.9部と製造例7で得られた (PA2) 10.3部の混合物を90℃にて減圧下脱水した後、ヘキサメチレンジイ

ソシアネート (HDI) 33.6部 (NCO基/OH基比: 2/1) を25℃で加え、均一に攪拌した後、30分間で80℃に昇温し、80℃で8時間反応させ、ウレタンプレポリマー (UP9) を得た。

5 <実施例10>

ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 33.6部の代わりにイソホロンジイソシアネート (IPDI) 44.4部を使用する以外は実施例9と同様にして、ウレタンプレポリマー (UP10) を得た。

10 <実施例11>

(3AEPRA) の代わりに製造例9で得られた(4AEPRA)を使用する以外は実施例9と同様にして、ウレタンプレポリマー (UP11) を得た。

<実施例12>

15 (3AEPRA) の代わりに、製造例4で得られた(EPRA3) 97.5部と製造例2で得られた(EPRA1) 97.4部との混合物を使用する以外は実施例9と同様にして、ウレタンプレポリマー (UP12) を得た。

<実施例13>

20 製造例2で得られた(EPRA1) 194.9部と製造例7で得られた(PA2) 10.3部の混合物を90℃にて減圧下脱水した後、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 33.6部 (NCO基/OH基比: 2/1) を25℃で加え、均一に攪拌した後、30分間で80℃に昇温し、80℃で14時間反応させ、ウレタンプレポリマー (UP13) を得た。

25

<実施例14>

実施例13で得られた(UP13) 100重量部とジアザビスクロウンデセン 0.6重量部を混合し、ウレタンプレポリマー (14) を得た。

<実施例 15>

実施例 13 で得られた (UP 13) 100 重量部とビス (2, 6-ジメチルモルホリノエチル) エーテル 5 重量部を混合し、ウレタンプレポリマー (15) を得た。

5

<実施例 16>

実施例 13 で得られた (UP 13) 100 重量部と N, N', N''-トリス (ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロトリアジン 0.6 重量部を混合し、ウレタンプレポリマー (16) を得た。

10

<実施例 17>

実施例 13 で得られた (UP 13) 100 重量部と N, N, N', N'-テトラメチルピペラジニウムジカーボネート 2 重量部を混合し、ウレタンプレポリマー (17) を得た。

15

<実施例 18>

ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 33.6 部の代わりに、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 44.4 部を使用する以外は実施例 13 と同様にして、ウレタンプレポリマー (UP 18) を得た。

20

<実施例 19>

実施例 18 で得られた (UP 18) 100 重量部とジアザビスクロウンデセン 0.6 重量部を混合し、ウレタンプレポリマー (19) を得た。

25 <実施例 20>

製造例 10 で得られた (SEPPRA) 400 部を 90℃ にて 8 時間減圧下脱水した後、 $\text{OCN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2-\text{NCO}$ 93.6 部 (NCO 基 / OH 基比: 3 / 1) を 25℃ で加え、均一に攪拌した後、30 分間で 80℃ に昇温し、80℃ で 8 時間反応させて、ウレタンプレポリマー (UP 20) を得た。

<実施例 2 1>

製造例 1 0 で得られた (SE PRA) 1 2 4. 1 部と製造例 1 1 で得られた (S P A) 1 3. 8 部の混合物を 9 0℃にて 8 時間減圧下脱水した後、OCN-C
5 H₂ (CF₂)₄CH₂-NCO 6 2. 4 部 (NCO 基/OH 基比: 2/1) を 2
5℃で加え、均一に攪拌した後、3 0 分間で 8 0℃に昇温し、8 0℃で 8 時間反
応させて、ウレタンプレポリマー (UP 2 1) を得た。

<実施例 2 2>

10 製造例 1 2 で得られた (E P R F A) 1 0 0 部に 1 0 部の白金黒を加え、攪拌
下、空気を気相に通気しながら 6 0℃で 1 0 時間反応させた後、ガラスフィルタ
ー (GF-75: 東洋濾紙製) でろ過し、カルボニル基導入ポリエーテルを得た。
次いで、1 0 部のアンモニアガスを圧入し、2 5℃で 2 時間反応させた後、1 部
のラネーニッケルを加え、2 5℃で水素ガスで 9 0 気圧に加圧した。徐々に温度
15 を上げ、4 0℃で 5 時間、さらに 7 0℃で 5 時間反応させた。減圧下、過剰のア
ンモニア、水素及び生成した水を除去した後、ガラスフィルター (GF-75:
東洋濾紙製) でろ過し、アミノ基導入ポリエーテルを得た。これに、0. 5 部の
塩化パラジウムを加えた後、一酸化炭素を通気しながら、6 5℃で 3 日間反応し、
減圧下、過剰の一酸化炭素を除去した後、ガラスフィルター (GF-75: 東洋
20 濾紙製) でろ過し、末端官能基をイソシアナト基に変換したポリマー (NUP 1
) を得た。

<実施例 2 3>

(E P R F A) 1 0 0 部の代わりに、製造例 1 2 で得たランダム共重合体 (E
25 P R F A) 9 5 部と製造例 1 3 で得た (P F A) 5 部の混合物を用いること以外
は実施例 2 2 と同様にして、末端官能基をイソシアナト基に変換したポリマー (NUP 2) を得た。

<比較例 1>

製造例4で得られた(EPRA3)400部を90℃にて減圧下脱水した後、
 $\text{OCN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2-\text{NCO}$ 93.6部(NCO基/OH基比:3/1)を25℃で加え、均一に攪拌した後、30分間で80℃に昇温し、80℃で8時間反応させて、比較ウレタンプレポリマー(HUP1)を得た。

5

<比較例2>

製造例4で得られた(EPRA3)124.1部と製造例7で得られた(PA2)13.8部との混合物(混合物のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量=0.08mmol/kg)を90℃にて減圧下脱水した後、
10 $\text{OCN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2-\text{NCO}$ 82.4部(NCO基/OH基比:2/1)を25℃で加え、均一に攪拌した後、30分間で80℃に昇温し、80℃で8時間反応させて比較ウレタンプレポリマー(HUP2)を得た。

<比較例3>

15 製造例2で得られた(EPRA1)2.2部と製造例6で得られた(PA1)19.9重量部との混合物を90℃にて減圧下脱水した後、 $\text{OCN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2-\text{NCO}$ 82.4部(NCO基/OH基比:2/1)を25℃で加え、均一に攪拌した後、30分間で80℃に昇温し、80℃で8時間反応させて比較ウレタンプレポリマー(HUP3)を得た。

20

<比較例4>

(EPRA1)2.2部と(PA1)19.9重量部との混合物の代わりに(PA1)20.0部を使用する以外は比較例3と同様にして、比較ウレタンプレポリマー(HUP4)を得た。

25 各ポリマーについて、以下の評価を行い、その結果を表1及び2に示した。

<粘度>

JIS K7117-1987に規定されたD法に従ってDA型粘度計を用いて測定した。

<飽和吸水量>

- J I S K 7 2 2 4 - 1 9 9 6 中の解説図 1 に記載の D / W 法吸水速度測定装置（ビューレットの容量；25 ml、長さ；55 cm、試験液；生理食塩水、小
5 穴の直径；2 mm）において、25℃、湿度50%の室内で、不織布の代わりに直径3.7 cmのワットマン社製ガラスマイクロファイバーろ紙GF/A及び内径3.7 cmのポリカーボネート製の円筒を設置したものを使用して、ポリマー1.0 gのセット30分後の吸水量を読み取ることにより、測定した。

10 <初期吸水速度>

飽和吸水量と同様の方法で、セット2分後の吸水量を測定し、その値に1/2を乗じて算出した。

<湿潤伸び率>

- 15 ガラス板上にポリマーをアプリーケーターで厚さ約100 μmで10 cm四方の大きさに塗布し、25℃、50%RHの条件で48時間放置して硬化させてから、これを25℃の生理食塩水浴中で静置し、24時間後に取り出し、J I S K 6 2 5 1 - 1 9 9 3 に記載のダンベル状3号形を用いて打抜くことにより得られた試料を、生理食塩水中に1時間保持し、ガーゼを用いて水分を除去した後、厚み
20 を正確に測定し、5分以内にJ I S K 6 2 5 1 - 1 9 9 3 に準拠して、25℃、50%RHの環境下で、引張速度300 mm/minで、切断時伸びを測定した。引張試験機は島津製作所製オートグラフAGS-500Bを使用した。

<湿潤100%モデュラス>

- 25 湿潤伸び率と同時に、伸び率が100%になったときの張力を測定し、その値を試料の断面積で割ることにより算出した。

<オキシエチレン基含有量>

¹H-NMRデータから算出した。

<イソシアナト基含有量>

- ポリマーをジブチルアミンの0.5M濃度のトルエン溶液に溶解し30分間攪拌後、塩酸のN/2濃度のメタノール溶液で滴定することにより、単位重量当りのNCO基のモル数を求め、そのモル数に42を乗じて算出した。

<イソシアナト基含有量に換算したアロファネート・ビューレット含有量>

- サンプル100mgを、ジブチルアミン0.1重量%とナフタレン0.1重量%を含む無水ジメチルホルムアミド溶液5mlに加え、70℃で40分間反応させた後、無水酢酸を10μl加え、10分後にガスクロマトグラフィーで分析することによって、ジブチルアセトアミドとナフタレンのピーク面積費(SA)を求め、ブランクとしてサンプル100mgを、ジブチルアミン0.1重量%とナフタレン0.1重量%を含む無水ジメチルホルムアミド溶液5mlに加え、25℃で40分間反応させた後、無水酢酸を10μl加え、10分後にガスクロマトグラフィーで分析して求めたジブチルアセトアミドとナフタレンのピーク面積費(SB)から、 $[(SB-SA)/SB] \times 0.613$ によって算出した。

<アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量>

- サンプル10gを白金皿中で加熱灰化して水10gに溶かしたものをイオンクロマトグラフィー法で分析して測定した。

<Mn>

ポリエチレングリコールを標準物質としてGPCにより測定した。

<Mnが500~500,000であるイソシアナト基含有ポリマーの含有量>

ジブチルアミンのジメチルホルムアミド溶液にポリマーを溶解したものを屈折率検出器付きのGPCにより求めた(標準物質;ポリエチレングリコール)分子量分布曲線と、4-アミノピリジンのジメチルホルムアミド溶液にポリマーを溶

解したものを紫外線検出器付きのGPCにより求めた（標準物質；N-メチルアミノピリジンのエチレンオキシド付加物） M_n 500以上500,000以下のウレタンプレポリマーの分子量分布曲線とから算出した。

5 <第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基の含有個数>

$^1\text{H-NMR}$ データから算出した。

<アミン（C）の含有量>

ポリマーをメタノール中に分散し室温で1時間攪拌後、溶液分をガスクロマト

10 グラフィー分析することによって測定した。

<接着剤外観>

ポリマー1gを10mLスクリー管に入れ、25℃における流動性及び均一性を以下の基準により評価した。

15 ○；流動性があり均一である。

△；やや流動性が悪いが均一である。

×；流動性が悪く部分的に塊がある。

<塗布性>

20 コラーゲンフィルム（1×5cm）2枚を生理食塩水中に24時間浸漬後、表面の水をふき取った状態として、その一方のフィルムの端の部分1×1cmの広さに約0.1mLのポリマーをポリフッ化エチレン製のスパチュラを使用して塗布した。このときの塗布性を以下の基準で評価した。

○；容易に広がり、作業性が良好である。

25 ×；広がりにくく作業性が悪い。

<初期接着強度>

コラーゲンフィルム（1×5cm）2枚を生理食塩水中に24時間浸漬後、表面の水をふき取り、その一方のフィルムの端の部分1×1cmの広さに約0.1

- mLのポリマーをポリフッ化エチレン製のへらを使用して塗布し、もう一方のフィルムのエンドの部分1×1 cmを張り合わせて試験片を作成した。この試験片の接着部分(1×1 cm)に100 gの重りを乗せて、37℃、湿度98%の環境下で5分間放置後、重りを外した後、JIS K6850(1999年)に準拠して、37℃、湿度98%の環境下で引張り強さを測定し、破断時の荷重を初期接着強度とした。なお、引っ張り試験機は島津製作所製オートグラフAGS-500Bを使用し、引っ張り速度は300 mm/minである。

<耐水接着強度>

- 10 コラーゲンフィルム(1×5 cm)2枚を生理食塩水中に24時間浸漬後、表面の水をふき取り、その一方のフィルムのエンドの部分1×1 cmの広さに約0.1 mLのポリマーをポリフッ化エチレン製のへらを使用して塗布し、もう一方のフィルムのエンドの部分1×1 cmを張り合わせて試験片を作成した。この試験片の接着部分(1×1 cm)に100 gの重りを乗せて37℃で30分間放置した。その後、重りを外し、生理食塩水中に48時間浸漬した試験片を用いて、JIS K6850(1999年)に準拠して、37℃、湿度98%の環境下で引張り強さを測定し、破断時の荷重を接着強度とした。なお、引っ張り試験機は島津製作所製オートグラフAGS-500Bを使用し、引っ張り速度は300 mm/minである。

20

<繰り返し折り曲げ接着強度>

- 25 コラーゲンフィルム(1×5 cm)2枚を生理食塩水中に24時間浸漬後、表面の水をふき取り、その一方のフィルムのエンドの部分1×1 cmの広さに約0.1 mLのポリマーをポリフッ化エチレン製のへらを使用して塗布し、もう一方のフィルムのエンドの部分1×1 cmを張り合わせて試験片を作成した。この試験片の接着部分(1×1 cm)に100 gの重りを乗せて37℃で30分間放置した。その後、重りを外し、37℃、相対湿度95%の雰囲気下に設置した折り曲げ試験機を用いて、接着させた部分(1×1 cm)の中央が折り曲がるように接着部分の両端を固定して装着し、折り曲げ頻度;1回/分、折り曲げ角度;90/27

0° で1週間折り曲げを繰返した。この折曲げを繰返した試験片を用いて、J I S K 6 8 5 0 (1 9 9 9年) に準拠して、3 7℃、湿度9 8 %の環境下で引張り強さを測定し、破断時の荷重を接着強度とした。なお、引っ張り試験機は島津製作所製オートグラフA G S - 5 0 0 Bを使用し、引っ張り速度は3 0 0 mm / 5 m i nである。

10

15

20

25

表 1

	実施例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ポリマー	UP1	UP2	UP3	UP4	UP5	UP6	UP7	UP8	UP9	UP10	UP11	UP12	UP13	UP14
粘度(Pa·s)	11.0	10.2	90.1	10.5	12.1	14.4	11.4	17.0	15.1	16.1	14.7	15.3	8.4	8.3
飽和吸水量(g/g)	0.60	0.65	0.45	0.50	0.60	0.60	0.50	0.60	0.60	0.60	0.65	0.70	0.50	0.60
初期吸水速度(g/g·min)	0.05	0.06	0.03	0.06	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04	0.06
湿潤伸び率(%)	600	800	300	400	600	600	400	600	800	700	800	800	900	700
湿潤 100% びりょう (MPa)	0.55	0.60	0.80	0.35	0.65	0.60	0.30	0.55	0.55	0.60	0.65	0.65	0.35	0.45
アクリル基含有量(wt%)	65	55	45	65	66	64	63	52	65	62	65	65	65	65
NCO 含量 ^{*1} (wt%)	3.4	4.7	3.7	3.5	3.1	1.3	4.6	4.2	3.5	3.3	3.4	3.5	3.5	3.5
金属含量 ^{*3} (mmol/kg)	0.016	0.020	0.028	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.020	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020
AB 含量 ^{*2} (wt%)	0.06	0.07	0.15	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06
ポリマー含量 ^{*4} (wt%)	98.0	98.5	98.5	97.0	99.5	98.5	97.2	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	97.0	97.0
アミノ含量 ^{*6} (個/g)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.4 ×10 ²⁰	2.3 ×10 ²⁰	2.5 ×10 ²⁰	1.2 ×10 ²⁰	<0.01	<0.01
アミン含有量(wt%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6
接着剤外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗布性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期接着強度	1.1	1.0	0.6	0.4	1.0	1.1	0.4	1.0	1.2	1.1	1.1	0.8	0.3	1.1
耐水接着強度	0.9	1.5	0.8	0.6	1.5	1.4	0.6	1.4	1.5	0.9	1.2	1.2	0.6	0.9
繰返し折曲接着強度	0.9	0.8	0.5	0.2	1.0	1.1	0.3	1.2	1.0	0.9	0.8	0.6	0.2	0.9

表 2

	実 施 例										比 較 例			
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	1	2	3	4
ポリマー	UP15	UP16	UP17	UP18	UP19	UP20	UP21	NUP1	NUP2		HUP1	HUP2	HUP3	HUP4
粘度(Pa·s)	7.0	8.3	7.4	9.3	9.5	11.1	10.5	6.4	3.1		2510	2840	5.3	2.7
飽和吸水量(g/g)	0.60	0.60	0.60	0.50	0.60	0.50	0.55	0.60	0.55		0.40	0.40	0.15	0.10
初期吸水速度(g/g·min)	0.06	0.06	0.06	0.04	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05		0.02	0.02	0.02	0.01
湿潤伸び率(%)	700	700	800	900	700	800	600	700	600		200	300	150	100
湿潤 100% 引き戻し(MPa)	0.45	0.60	0.45	0.35	0.45	0.55	0.55	0.60	0.55		0.80	0.75	0.70	0.80
メタクリル基含有量(wt%)	65	65	65	63	63	65	50	78	73		65	45	8	<0.1
NCO 含量 ^{*1} (wt%)	3.5	3.5	3.5	3.3	3.3	3.4	4.2	2.1	3.2		2.8	3.1	8.0	8.2
金属含量 ^{*3} (mmol/kg)	0.019	0.020	0.019	0.019	0.019	0.016	0.014	0.020	0.020		0.065	0.050	0.006	0.006
AB 含量 ^{*2} (wt%)	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	<0.01	<0.01		0.64	0.70	0.12	0.14
ポリマー含量 ^{*4} (wt%)	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0	98.0	98.0	99.5	99.5		98.0	98.0	99.0	99.0
アミノ含量 ^{*5} (個/g)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
アミン含有量(wt%)	4.8	0.6	2.0	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
接着剤外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○		×	×	○	○
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		×	×	△	△
初期接着強度	1.2	1.1	0.8	0.3	1.2	1.5	1.4	1.2	1.2		0.2	0.2	<0.1	<0.1
耐水接着強度	1.0	0.9	0.8	0.6	1.2	1.4	1.3	1.0	1.1		0.3	0.5	0.2	0.1
繰返し折曲接着強度	1.0	0.8	0.6	0.2	0.9	1.3	1.0	1.4	1.2		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

- * 1 ; イソシアナト基含有量
- * 2 ; イソシアナト基含有量に換算したアロファネート・ビューレット含有量
- * 3 ; アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含量
- * 4 ; $M_n = 500 \sim 500,000$ の含有量
- 5 * 5 ; 第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニオ基の含有個数

(UP1) ～ (UP3) 及びHUP1, 2を用いて以下の評価を行い、その結果を表3に示した。

< In-Vivoにおける接着性試験 >

- 10 成山羊の頸動脈（外径約4mm）を約5mmの長さに渡って2本の血管鉗子を用いて一時的に結索し、血管の長軸方向に約3mmの切れ目を入れ、本発明のポリマーの0.1mLをポリフッ化エチレン製のへらを使って切れ目の上に塗布した。5分後に2本の血管鉗子を外すことによって血流を再開して、5分後に、出血の有無を目視判定によりその接着性を評価した。

15

表3

20

	ポリマー	評価結果
実施例1	UP1	出血は見られず
実施例2	UP2	出血は見られず
実施例3	UP3	出血は見られず
比較例1	HUP1	周辺部より出血が見られた
比較例2	HUP2	周辺部より出血が見られた

産業上の利用可能性

- 25 本発明のポリマーは、極めて優れた外観、耐水接着強度、繰り返し折り曲げ接着強度、塗布性及び初期接着強度を有する。従って、生体組織の接着等に好適であり肝臓、腎臓、脾臓、膵臓、心臓、肺、血管（動脈、静脈、毛細血管等）、気管、気管支、消化管（食道、胃、十二指腸、小腸、大腸、直腸等）及び神経等の生体組織の等の接着、出血阻止、消化器官からの内容物、酵素又は消化液等の液

体漏洩防止、縫合に先立つ仮固定、並びに接合部（縫合部及び吻合部）等の補強等に用いる医療用接着剤として最適である。さらに、創傷面及び切創部等の接合、歯科における接着治療に対しても高信頼性と高性能とを発揮する。

請求の範囲

1. 硬化皮膜を形成し得る医療用接着剤に用いられるポリマーであって、37℃における粘度が0.5～2,000 Pa・sであり、かつ、飽和吸水量が0.2～5 ml/gであることを特徴とするポリマー。
2. 初期吸水速度が0.01～0.5 ml/g・minである請求の範囲第1項に記載のポリマー。
3. 硬化皮膜の湿潤伸び率が100～1,500%である請求の範囲第1又は2項に記載のポリマー。
4. 硬化皮膜の湿潤100%モデュラスが0.01～10 MPaである請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のポリマー。
5. オキシエチレン基を含有してなり、オキシエチレン基の含有量がポリマーの重量に基づいて30～100重量%である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のポリマー。
6. イソシアナト基含有ポリマーである請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のポリマー。
7. イソシアナト基含有量がポリマーの重量に基づいて0.1～20重量%である請求の範囲第6項に記載のポリマー。
8. イソシアナト基含有量に換算したアロファネート・ビューレット含有量が、ポリマーの重量に基づいて、0又は0.6重量%未満である請求の範囲第6又は7項に記載のポリマー。

9. アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量がポリマーの重量に基づいて 0 又は 0.04 mmol/kg 未満である請求の範囲第 6 ～ 8 項のいずれかに記載のポリマー。

5 10. 数平均分子量が $500 \sim 500,000$ であるイソシアナト基含有ポリマーの含有量が、ポリマーの重量に基づいて $98 \sim 100$ 重量%である請求の範囲第 6 ～ 9 項のいずれかに記載のポリマー。

10 11. 第 3 級アミノ基及び／又は第 4 級アンモニオ基を含有してなり、第 3 級アミノ基及び第 4 級アンモニオ基の含有個数が、ポリマーの重量に基づいて $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{23}$ 個/g である請求の範囲第 6 ～ 10 項のいずれかに記載のポリマー。

15 12. 活性水素及びイソシアナト基を持たないアミン (C) を含有してなる請求の範囲第 6 ～ 11 項のいずれかに記載のポリマー。

20 13. ポリイソシアネート (A) と、ヒドロキシル基含有ポリエーテル (B 1)、メルカプト基含有ポリエーテル (B 2)、1 級及び／又は 2 級アミノ基含有ポリエーテル (B 3)、カルボキシル基含有ポリエーテル (B 4)、ヒドロキシル基含有ポリエステル (B 5)、メルカプト基含有ポリ (チオ) エステル (B 6)、1 級及び／又は 2 級アミノ基含有ポリエステル (B 7)、カルボキシル基含有ポリエステル (B 8)、ヒドロキシル基含有ポリアミド (B 9)、メルカプト基含有ポリアミド (B 10)、1 級及び／又は 2 級アミノ基含有ポリアミド (B 11) 並びにカルボキシル基含有ポリアミド (B 12) からなる群より選ばれる
25 活性水素含有ポリマー (B) とから誘導されてなるイソシアナト基含有ポリマーからなる請求の範囲第 6 ～ 12 項のいずれかに記載のポリマー。

14. ポリイソシアネート (A) が含フッ素脂肪族ポリイソシアネート及び／又は含フッ素脂環族ポリイソシアネートからなる請求の範囲第 13 項に記載のポ

リマー。

15. 活性水素含有ポリマー (B) 中のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量が、(B) の重量に基づいて0又は0.07 mmol/kg未満である請求の範囲第13又は14項に記載のポリマー。

16. 活性水素含有ポリマー (B) がエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダム共重合体である請求の範囲第13～15項のいずれかに記載のポリマー。

10

17. ポリエーテル、ポリエステル及びポリアミドからなる群より選ばれる活性水素含有ポリマー (B) 中の官能基の少なくとも1個をイソシアナト基に変換した構造を有する請求の範囲第6～12項のいずれかに記載のポリマー。

18. 生体組織からの流体漏洩防止用及び／又は生体組織の接着用である請求の範囲第1～17項のいずれかに記載のポリマー。

19. 生体組織が、肝臓、腎臓、脾臓、膵臓、心臓、肺、血管、気管、気管支、消化管及び神経からなる群より選ばれる少なくとも一種の組織である請求の範囲第18項に記載のポリマー。

20

20. 硬化皮膜を形成し得る医療用接着剤に用いられるイソシアナト基含有ポリマーの製造方法であって、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量が0又は0.07 mmol/kg未満の活性水素含有ポリマー (B) を、イソシアナト基含有ポリマーに変換することを特徴とする製造方法。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/10, A61L24/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/08-18/12, A61L24/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 488629 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 03 June, 1992 (03.06.92),	1-8, 10-14, 16, 18-20
Y	Claims; page 4, line 1 to page 5, lines 3, 30 to 49;	9, 15
A	examples & JP 4-193279 A	17
	Claims; page 4, upper right column to lower left column; page 5, upper right column; examples & US 5173301 A	
X	JP 3-109076 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 09 May, 1991 (09.05.91),	1-8, 10, 12-14, 16, 18-20
Y	Claims; page 2, lower right column; examples	9, 15
A	(Family: none)	11, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2003 (17.03.03)Date of mailing of the international search report
01 April, 2003 (01.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11291

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 332405 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., ASA HI GLASS CO., LTD.),	1-8,10,12-14, 16,18-20
Y	13 September, 1989 (13.09.89),	9,15
A	Claims; page 3, lines 38 to 54; page 4, lines 19 to 22; examples & JP 1-227762 A	11,17
	Claims; page 2, lower left column to lower right column; page 3, lower right column; examples & US 4994542 A	
Y	JP 6-157744 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.),	9,15
A	07 June, 1994 (07.06.94),	1-8,10-14, 16-20
	Claims; Par. No. [0018]; examples (Family: none)	
Y	JP 3-195728 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),	9,15
A	27 August, 1991 (27.08.91),	1-8,10-14, 16-20
	Claims; page 1, right column; examples (Family: none)	
E,X	JP 2003-38634 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.),	1-7,10,13, 14,16,18-20
E,A	12 February, 2003 (12.02.03),	8,9,11,12, 15,17
	Claims; Par. Nos. [0006], [0007], [0009], [0010]; examples (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G18/10, A61L24/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/08-18/12, A61L24/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 488629 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 1	1-8, 10-14, 1
Y	992.06.03, 特許請求の範囲, 第4頁第1行-第5頁第3	6, 18-20
A	行, 第5頁第30-49行, 実施例 & JP 4-193279	9, 15
	A, 特許請求の範囲, 第4頁右上欄から左下欄, 第5頁右上欄,	
	実施例 & US 5173301 A	17
X	JP 3-109076 A (三洋化成工業株式会社) 1991.	1-8, 10, 12-1
Y	05.09, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄, 実施例 (ファミリー	4, 16, 18-20
A	なし)	9, 15
		11, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.03.03

国際調査報告の発送日

01.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柴田 昌弘

4 J

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 3 3 2 4 0 5 A 1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 1 9 8 9 . 0 9 . 1 3 , 特許請求の範囲, 第3頁第38-54行, 第4頁第19-22行, 実施例 &	1-8, 10, 12-14, 16, 18-20
Y A	JP 1-2 2 7 7 6 2 A, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄から右下欄, 第3頁右下欄, 実施例 & US 4 9 9 4 5 4 2 A	9, 15 11, 17
Y A	JP 6-1 5 7 7 4 4 A (三洋化成工業株式会社) 1 9 9 4 . 0 6 . 0 7 , 特許請求の範囲, 【0 0 1 8】, 実施例 (ファミリーなし)	9, 15 1-8, 10-14, 16-20
Y A	JP 3-1 9 5 7 2 8 A (三井東圧化学株式会社) 1 9 9 1 . 0 8 . 2 7 , 特許請求の範囲, 第1頁右欄, 実施例 (ファミリーなし)	9, 15 1-8, 10-14, 16-20
EX EA	JP 2 0 0 3 - 3 8 6 3 4 A (三洋化成工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 2 . 1 2 , 特許請求の範囲, 【0 0 0 6】, 【0 0 0 7】, 【0 0 0 9】, 【0 0 1 0】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 10, 13, 14, 16, 18-20 8, 9, 11, 12, 15, 17